監修　小出昭一郎・阿部龍蔵

熱　力　学

三宅　哲著

裳　華　房

監 修　小出昭一郎・阿部龍蔵

熱　力　学

東京工業大学名誉教授
理 学 博 士

三 宅　　哲 著

東 京　裳　華　房 発 行

THERMODYNAMICS

by

SATORU J. MIYAKE, DR. SC.

SHOKABO

TOKYO

はしがき

水をたたえた青い惑星地球の上に生命がはぐくまれ，その結果として生物と環境とが織りなす自然のさまは，その中に生かされる人類にとってかけがえのないものである．ところで，生命がこのような形で生まれ維持されるために，適当な温度が重要な条件の１つであることは身近な経験からも容易にわかることである．また，人類にとって熱を動力に変えて利用することは現代の文明を支える基礎となっている．このようなことを考えるだけでも，温度や熱やさらにそれらと関連するさまざまな熱的性質や現象の理解をめざす熱学の意義はあらためて強調する必要もなかろう．

熱学は熱力学と統計力学の２つに分けて考えるのが普通である．熱現象は巨視的体系に特有なものであって，そのもとをたずねれば巨視的体系が非常に多数の粒子から成り立っているために生じるのである．熱力学は，巨視的体系の微視的な成り立ちには立ち入らず，巨視的に観測される物理量の間に成り立つ関係として熱現象を記述し，その関係を支配する一般的な法則を把握する理論であり，統計力学は微視的立場から物質の示す巨視的性質を解明し，熱力学の法則の基礎を与える．

本書は熱力学をはじめて学ぶ大学２，３年生の理工系学生を念頭に置き，基礎的概念の説明を重視した教科書である．熱力学は身近な巨視的体系の性質や現象を扱う具体的な内容をもちながら，理論的に扱うのに内部エネルギー，エントロピー，自由エネルギーなど直接感知することのない量を用いるのでやや抽象的なところがあり，靴を隔ててかゆいところを掻くような感じを与えるかもしれない．著者が熱力学をはじめて勉強したときのことを考えてみても，本当にわかったと言い切れないような頼りなさの残ったのをおぼえている．本書を書くに当たっては，自分の学習経験を思い出し，少しでも

迷ったことのあるところは疑問を残さぬようくわしく説明するように努めた．そのために少し冗長になったところがあり，また基礎に偏して応用例が少なくなってしまったおそれがある．しかし，読者の進む道からつまずきやすい石がいくつか取り除かれていれば望外の喜びである．

はじめに述べた地球環境は，人口の増加，高消費，産業の巨大化のあおりを受けて，熱汚染をはじめとするさまざまの汚染の危険にさらされている．熱力学は両刃の剣であって，使いようによっては汚染の進みを早めることにも，また止めることにも役に立つ．読者が熱力学を地球環境を守るための武器としてしっかり手に握って下さるよう心から望んでいる．

最後に，著者に本書の執筆をおすすめ下さった阿部龍蔵先生にお礼を申し上げる．また，遅筆の著者を辛抱強く励まして下さった裳華房の真喜屋実孜氏に感謝したい．

1989 年 2 月

三　宅　　哲

目　　次

1. 温　　度

2. 熱力学第1法則

3. 熱力学第2法則

4. エントロピー

5. 熱力学関数

6. 平衡条件と熱力学不等式

7. 相平衡と化学平衡

8.　分子運動と熱力学

付録　偏微分公式

コ ラ ム

1 温　度

温かさや冷たさは物体の状態の相違である．この相違は力学や電磁気学には登場しなかったもので，巨視的な物体の状態に特有のものである．この相違を温度として客観的に表すことが熱力学の出発点となる．周囲から孤立した物体，あるいはいくつかの物体の系は，孤立してから十分に時間がたつと，熱平衡に達して状態が変らなくなる．熱平衡になっている物体同士は，そうでない物体と区別される共通性をもっており，これが温度に対応する．物体の温度やその他の条件が指定されたとき，熱平衡状態になった物体の物理量は，状態方程式で表されるきまった値となる．したがって，標準とする物体の物理量によって温度を客観的に表すことができる．

§1.1 熱平衡

温かさや冷たさは皮膚で感じられるが，しばしば経験するようにこの感覚には主観による違いが大きい．温冷の相違を客観的に表すには温度計で計った**温度**が用いられる．温度計で温度を計る手続きを見直しながら，その手続きの前提となっている経験的事実について考えてみよう．

液体温度計は，アルコールや水銀をガラス管の中に封じたもので，温冷によって液体の体積が変ることを利用している．くわしくいえば，ガラス管の容積も変るが液体とガラスでは体積の変り方が違うから，ガラス管の中で液体が占めている体積の割合が変る．これを目盛で読みとれるようにしてある

のである．

一般に，物体の巨視的な性質（液体温度計の場合は，液体の体積やガラスの容積）は温冷の違いによって変化する．われわれの皮膚によって温冷が感じられるのも，皮膚にある感覚点（温点・冷点）の物質の性質が温度によって変るからであると考えられる．液体温度計以外の温度計でも，用いられる物体の性質が温冷によって変ることを利用している．

ところで，ある物体の温度を液体温度計で計るときには，物体と温度計とを接触させ温度計の目盛が変化しなくなるのを待ってその示度を読みとる．経験的によく知られているように，2つの物体を接触させると温かい物体は冷やされ，冷たい物体は温められる．このことは2つの物体の性質が変ることからわかる．（温度計では液柱の長さの変化でわかる．）互いに接触している2つの物体が外から影響を受けないように環境から切り離されているならば，この変化は次第に遅くなり，やがて変化は止まってしまう．（温度計の目盛を読むのはこのときである．）

互いに接触している2つの物体に何の変化も起こらないようになったとき，2つの物体は熱的につり合った，あるいは**熱平衡**になったといい，2つの物体の温度は等しくなったとする．もし接触させても何も変化が起こらない場合には，もともと2つの物体は熱的につり合っており，温度が等しかったとする．このように，熱的につり合っているときに等しい量として温度をきめることは，ごく当り前のように思われるかもしれない．しかし，このやり方で矛盾がないことは，熱力学第零法則とよばれるつぎの経験的事実に基づいている．

熱力学第零法則：　物体AとB，AとCとがそれぞれ熱平衡になっているならば，BとCとを接触させるとそのままで熱平衡になる．

前に述べた等温のきめ方によれば，AとB，AとCとが熱平衡になっているとき，AとBの温度が等しく，AとCの温度が等しいことになり，したが

ってBとCの温度も等しくなければいけない．熱力学第零法則が示すように，このときBとCとは熱平衡にあるから，この等温のきめ方に矛盾がないことになる．*

熱平衡状態

以上では2つの物体の間の熱平衡について述べたが，いくつかの物体が互いに接触する場合や，1つの物体でその部分部分によって温冷が異なる場合にも，十分に時間がたったのちには変化が起こらなくなり，系は一定の状態になる．このとき系は熱平衡になったといい，この状態を**熱平衡状態**という．

熱平衡状態では，系の性質を表す物理量はその状態によってきまった値となる．このように熱平衡状態できまった値をもつ物理量を**状態量**とよぶ．熱平衡状態が違えば状態量の値が違い，その違いによって熱平衡状態を区別することができるから，状態量は状態を区別する変数と考えることもできる．そこで，そのような見方をする場合には，状態量を**状態変数**とよぶこともある．

§1.2 温度目盛

温度を数値で表すには，温度にともなって変化する物質の性質を用いる．物質の様態の変化，たとえば氷の融解や水の沸騰などはきまった温度で起こるから，これらの変化の起こるときの温度をきまった数値で表すことにすればよい．また，液体・気体の体積や固体の電気抵抗なども温度が変るとその値が連続的に変り，それぞれの温度に対して違う値となるから，これらの量

---

* 対象とするものを，対象の間に成り立つ関係によってクラス分けするとき，その関係が次の条件を満たしていないと矛盾が生じる．その条件は，対象AとBとがその関係にあることをA～Bで表すとき，(1) A～A(同一則)，(2) A～BならばB～A(反射則)，(3) A～BかつA～CならばB～C(推移則)，の3つである．熱平衡にあるという関係によって状態をクラス分けし，クラスの違いを温度で表すことができるには，熱平衡の関係が上の3つの条件を満たさなくてはいけない．熱力学第零法則は(3)の推移則が成り立つことを保証している．

を用いて温度の値を目盛ることができる．

日常に用いられる**C目盛**（°Cで表す）は，1気圧のもとで，水と氷とが共存して熱平衡になる温度（水の凝固点）を0°C，水と水蒸気とが熱平衡になる温度（水の沸点）を100°Cとし，その間を100等分して1°Cの温度差を定め，その刻みを0°C以下と100°C以上にも延長したものである．ところで，100°Cと0°Cの間を100等分するといっても，温度計に用いる物質や物理量が違えば温度による変り方も違っているから，温度計として何を使うかによって目盛が違ってしまうことになる．たとえば，0°Cに近いときには体積が少ししか変らず100°Cの近くでは急に変るような液体と，それとは逆の体積変化を示す液体とでは，それぞれが50°Cを示すときの温度は等しくない．

そこで，何か標準の温度計をきめておき，他の温度計はこの標準温度計の目盛に合せることにする．このようにしてきめた温度の目盛は，便宜上そう約束するだけで特別の意味がないもので，**便宜的温度目盛**あるいは**経験的温度目盛**とよばれる．理論的に意味のある目盛り方は，温度の本性が理論的にはっきりしたのちにはじめて可能になる．そのような理論を確立するための手がかりとして，これからは気体を標準温度計とする温度目盛を用いることにしよう．

理想気体温度計

一定量の気体では，温度が一定の場合，その圧力pと体積Vとの間にほとんど反比例の関係があること（**ボイルの法則**）が知られている．反比例の関係がどれくらい正確に成り立つかは気体の種類によって違うが，一般に気体の密度が小さいほど正確である．そこで，気体の密度を小さくした極限を考えると，pVが温度によってきまった値になるから，この値で温度を目盛ることにする．0°C，100°CでのpVの値をそれぞれ$(pV)_0$，$(pV)_{100}$として，pVの値とC目盛での温度の数値t[°C]との間の関係はつぎのようになる．

$$\frac{t}{100} = \frac{pV - (pV)_0}{(pV)_{100} - (pV)_0} \tag{1.1}$$

この式を書きかえると

$$pV = (pV)_0 + [(pV)_{100} - (pV)_0]\frac{t}{100} \tag{1.2}$$

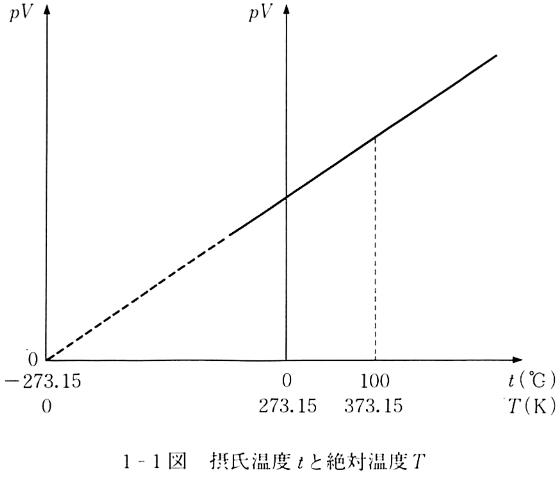
となる．実測値を用いると，t の係数は

$$\frac{(pV)_{100} - (pV)_0}{100} = \frac{(pV)_0}{273.15} \tag{1.3}$$

となるから，この温度目盛では，圧力を一定にすると温度が 1℃ 上がるごとに 0℃ のときの体積の 1/273.15 ずつ増加することになる．(1.3)式の値を用いると

$$pV = (pV)_0 \frac{t + 273.15}{273.15} \tag{1.4}$$

と表せる．pV と t の関係は 1‐1 図のように直線となり，$t = -273.15$ で温度の軸を切る．実際の気体はこの温度に達する前に液体になるから，(1.4)式が示すようにこの温度で pV が 0 となるわけではないが，この温度は可能な最低温度と考えられる．



1‐1 図　摂氏温度 t と絶対温度 T

そこで，C目盛の原点をずらしてこの温度を0とした温度目盛を考えるのが自然である．この温度目盛で表した温度（**絶対温度**）は℃と書く代りにK（kelvinの短縮形）と書く．絶対温度 T K とC目盛の温度 t ℃との関係は

$$T = t + 273.15 \tag{1.5}$$

となる．後でわかるように，このようにきめた温度目盛は特定の物質の性質に頼らないでどのような物質に対しても成り立つ一般的な関係を使った温度目盛（熱力学温度目盛）と一致する．

ボイルの法則にしたがう気体の pV の値は絶対温度に比例することになるが，その比例定数は1モル当りの値にすると気体の種類によらず共通である．これを R とすると，n モルの気体に対して pV と T の関係は

$$pV = nRT \tag{1.6}$$

で表せる（**ボイル-シャルルの法則**）．R は**気体定数**とよばれ，その値は

$$R = 8.3144\ \mathrm{J/K\ mol} \tag{1.7}$$

で与えられる．

ボイル-シャルルの法則は，実際の気体では密度を小さくした極限で成り立つものであるが，この法則がどんな場合にも成り立つような理想的な気体を考えて，これを**理想気体**という．そこで，絶対温度の目盛は一定の圧力のときの理想気体の体積できめる（定圧気体温度計）か一定の体積にしたときの圧力の大きさできめる（定積気体温度計）ことになる．しかし，理想気体は実際には存在しないから，実際の気体であらかじめ理想気体からの はずれを調べておき，測定した体積あるいは圧力を補正して理想気体の値を求めるのである．

気体温度計は絶対温度目盛をきめるためになくてはならぬものであるが，取扱いにくいものであるので，実用的な温度測定には液体温度計や熱電対，抵抗温度計などが用いられる．

実用的温度計

液体温度計として広く用いられるのは，水銀とアルコールである．水銀の融点は -39 ℃，沸点は 356 ℃（1気圧）であるので，-30 ℃から 200 ℃くらいの範囲で用いられる．アルコール温度計は融点が低く，-100 ℃くらいまで使うことができる．

熱電対は二種の金属の両端をつないだもので，2つの接点の温度が違うと起電力（熱起電力という）を生じることを利用する．ふつう，一方の接点を 0 ℃に保ち他方の接点を測定しようとする物体に接触させ，起電力を測定する．銅 - コンスタンタン熱電対（-200 ℃ ～ 350 ℃），アルメル-クロメル熱電対（0 ℃～ 1200 ℃），白金 - 白金ロジウム熱電対（0 ℃ ～ 1600 ℃）などが用いられる．

金属線の電気抵抗は温度によって敏感に変化するから，電気抵抗値によって温度を知ることができる．もっともよく使われるのは，融点が高く化学的に安定な白金抵抗温度計で -200 ℃ ～ 500 ℃ で用いられる．

§1.3　状態方程式

物体の体積は温度によって変るし，圧力によっても変る．たいていのものは温度を上げると膨張するが，反対に収縮するものもある．（たとえば，水は 4 ℃ で密度が最大，したがって体積が最小になるから，0 ℃ ～ 4 ℃ では収縮が起こる．）他方，圧力を大きくすると体積は必ず小さくなる．

気体や液体のように等方的な物体では，温度と圧力をきめると体積が熱平衡状態でどうなるかがきまってしまう．その温度と圧力になるまでにどのように変化してそうなったかにはよらず，最後に熱平衡になったときの温度と圧力の値だけできまるのである．液体温度計の液柱の高さで温度を区別できることはこの事実に基づいている．温度と圧力をきめると体積がきまる，ということを式で表せば，

$$V = V(p,\ T) \tag{1.8}$$

となる．つまり，あるきまった量の気体または液体を考えるときにその体積 V は圧力 p と温度 T の関数であるということになる．液体温度計で温度が測れることは，上の式を T について解いて

$$T = T(p,\ V) \tag{1.9}$$

と書けること，つまり T が p と V との関数であることで表せる．もっと一般的に表せば，p と T と V の間には

$$f(p,\ T,\ V) = 0 \tag{1.10}$$

という関係が成り立つ．上の 2 式（1.8），（1.9）は，この関係を方程式とみなして V または T について解いた形で表したものにほかならない．(1.10) 式のように，平衡状態における状態量の間の関係を表す等式を**状態方程式***という．

（1.8）式のように $V = \cdots$ の形で表した式は，外部から温度と圧力とを変えて系の状態を変える場合に都合がよい．いま，p と T とをそれぞれ微小量 dp, dT だけ変化させたとき，V の変化量 dV は

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \tag{1.11}$$

となる．ここで偏微分係数に添字をつけたのは，のちに出てくるように V を p と T 以外の状態変数の組合せを用いて表した場合と区別するためである．なぜなら，単に $\partial V/\partial p$ と書いたのでは，p のほかに何を変数として用いているかがはっきりしないからである.** $(\partial V/\partial p)_T$ と書けば，V を p と T の関数として考え，T を一定に保って p を変化させたときの偏微分係数であることがはっきり表される．

さて，(1.11)式で $(\partial V/\partial p)_T$ は，温度を一定に保って圧力を変化させたときの体積の変化率である．体積の変化の割合 $|dV|/V$ と dp との比例定数が

---

*　狭い意味では(1.10)式を状態方程式とよぶが，それと同じ関係を表す(1.8)，(1.9)式も状態方程式という場合がある．

**　付録にあるように，同じ p による偏微分係数でも他の独立変数が何であるかによってその値は違ってくる．

圧縮率 κ である．

$$\frac{dV}{V} = -\kappa\, dp \tag{1.12}$$

負号は，$dp > 0$ のときに $dV < 0$(圧縮)であるから，κ が正となるようにするために入れたものである．ところで，(1.11) 式で温度一定 ($dT = 0$) とすれば

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \tag{1.13}$$

である．(1.12) 式とくらべて

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{1.14}$$

が得られる．圧縮率といっても，何を一定に保って圧力を変化させるかによって違ってくる．ここでは，温度を一定に保っている場合であるから，得られるのは**等温圧縮率** κ_T である．また，圧縮率の逆数を**体積弾性率**という．

$$k_T = \frac{1}{\kappa_T} = -\frac{V}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{1.15}$$

k_T は**等温体積弾性率**である．

つぎに，$(\partial V/\partial T)_p$ は一定の圧力のもとで温度を変化させるときの体積の変化率，つまり温度を 1 K を上げるときの体積変化であるから，この量の体積 V に対する割合が**体膨張率** α である．

1-1 表　等温体積弾性率（1 気圧，20 °C）

物　質	等温弾性率（Pa）
水	2.2×10^9
ベンゼン	1.1×10^9
エタノール	0.9×10^9
鉛	46×10^9
アルミニウム	75.5×10^9
銅	137.8×10^9
鋼鉄	$(165 \sim 170) \times 10^9$
タングステン	358×10^9

1-2表

固体の線膨張率（1気圧，25°C）

物　質	線膨張率（K^{-1}）
石英ガラス	0.4×10^{-6}
ダイヤモンド	1.2×10^{-6}
シリコン	3×10^{-6}
タングステン	4.5×10^{-6}
鉄	12×10^{-6}
銅	16.6×10^{-6}
アルミニウム	25×10^{-6}

液体・気体の体膨張率（1気圧）

物　質	温度（°C）	体膨張率（K^{-1}）
水銀	20	0.18186×10^{-3}
水	20	0.207×10^{-3}
エタノール	20	1.12×10^{-3}
ベンゼン	20	1.237×10^{-3}
ヘリウム	0	3.6580×10^{-3}
ネオン	0	3.6600×10^{-3}
空気	0	3.6728×10^{-3}
理想気体	0	3.6610×10^{-3}

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{1.16}$$

体積を一定に保って温度を上げると圧力がどうなるかは，p を V と T の関数と考えての偏微分係数 $(\partial p/\partial T)_V$ で与えられる．(1.11) 式で $dV = 0$ とおけば，

$$0 = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \tag{1.17}$$

となるが，この式は体積を一定に保ったときの温度変化 dT と圧力変化 dp との関係(比例関係)を示している．この比は上に述べた偏微分係数 $(\partial p/\partial T)_V$ にほかならない．

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \tag{1.18}$$

さらに，(1.15)，(1.16) 式を用いれば

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \alpha k_T = \frac{\alpha}{\kappa_T} \tag{1.19}$$

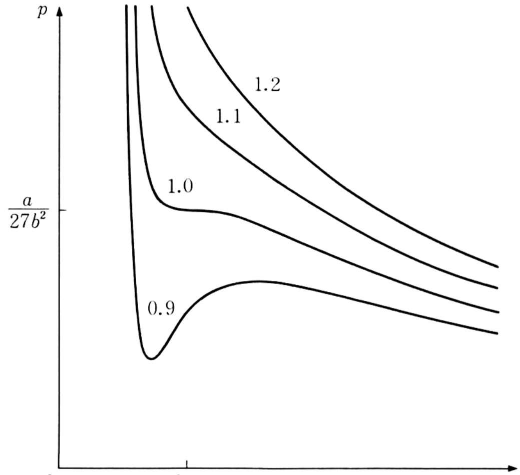
が得られる．

§1.4 気体の状態方程式

密度の十分に低い気体は理想気体の状態方程式 (1.6) にしたがうが，普通の密度では理想気体との違いが現れる．1モルの気体を考え，その体積を v で表すとき，状態方程式をつぎのような形で表すことができる．

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{b_2(T)}{v} + \frac{b_3(T)}{v^2} + \cdots \tag{1.20}$$

v が十分に大きいとき，つまり粒子数密度が小さいときには右辺の第2項以下は第1項にくらべて小さくなり無視できるから，理想気体の状態方程式になる．したがって，右辺第2項以下は，実際の気体の状態方程式が理想気体からどれだけずれているかを表している．気体の状態方程式をこの形で表したものを**ビリアル展開**といい，$b_2(T)$，$b_3(T)$，… を第2，第3，… **ビリアル係数**という．ビリアル係数は気体の種類によって違うもので，温度の関数である．第2ビリアル係数は，高温では正の一定値に近づくが，低温では負になる．符号が変る温度をその気体の**ジュール温度**という．



1-2図　ファン・デル・ワールス状態方程式 p-v 図
（等温線のわきの数値は T を $\frac{8a}{27Rb}$ を単位として表したもの）

理想気体からの はずれ を近似的に簡単な形で表すものとして，いくつかの状態方程式が提案されているが，その中で有名なのはファン・デル・ワールスによるものである．1モルの気体に対する**ファン・デル・ワールスの状態方程式**は，気体によって異なる定数 a，b を用いて

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT \tag{1.21}$$

となる．1-2図に T が一定のときの p と v との関係を表す曲線(等温線)をいくつか示した．v が大きいとき，したがって温度が高いときには理想気体に近づくことがわかるであろう．温度が低く，v が小さいところで曲線の形が複雑になるが，これについては第7章でくわしく考えることにする．

§1.5　示量変数と強度変数

状態変数 (状態量) は,系の分量を変えたときの変り方にしたがって示量変数と強度変数とに分類することができる．一様な系をそのまま二等分してその一方をはじめの系と比較すると，体積，質量（粒子数）は 1/2 になっているが，圧力，温度はもとと同じである．ここで“そのまま二等分する”と言ったのは，熱や仕事を加えることなく，ただ仕切りを入れて2つの部分に分けることを指している．このとき，“二等分”の目安となるのが質量または体積*であり，これらは系の分量を表すといえよう．このように系の分量に比例する状態量を**示量性**の状態量（**示量変数**）という．体積，質量のほか，これらに比例する，粒子数，モル数，次章以下に現れる内部エネルギー，エントロピーなども示量変数である．他方，圧力や温度のように系の分量を変えても変らない状態量を**強度性**の状態量（**強度変数**）という．後の章で登場してくる化学ポテンシャルもこの仲間であるが，そのほかに示量変数の間の比，たとえば，質量密度や単位体積あたりの内部エネルギー（内部エネルギー密度），単位質量あたりあるいはモルあたりの内部エネルギーなども強度性の量

*　一様だから密度一定であることを前提としており，基本的には質量が目安である．

である．

基本的な状態量を掛けたり割ったりして誘導される状態量が示量性か強度性かを見分けるには，物理量の次元を考えるときと同じように分子と分母に含まれる示量変数のべきを調べればよい．すなわち，分子の べき から分母のべきを引いたものが 1 ならば示量性， 0 ならば強度性である．たとえば，$(\partial V/\partial p)_T$ を考えると，温度一定での体積変化を $(\Delta V)_T$ として，

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \lim_{\Delta p \to 0} \frac{(\Delta V)_T}{\Delta p} \tag{1.22}$$

である．これは示量変数を分子に 1 つ含むだけだから示量性の量である．等温圧縮率 $\kappa_T = -(\partial V/\partial p)_T/V$ はこれを示量性の変数である体積で割ったものであるから強度性の量である．微分係数のなかには，$(\partial p/\partial V)_T$ などのように示量性でも強度性でもない量もあるが，このような量はあまり便利でないので，ふつう等温体積弾性率 $k_T = -V(\partial p/\partial V)_T$ のように強度性の量の形にして考えることが多い．

状態量について示量性，強度性の区別を考える利点の 1 つは，強度性の量は強度変数の関数として表せることにある．これは物理量の次元解析をするとき，無次元となるように組み合わせた物理量が無次元の量の関数として表せることとよく似ている．以下で 1 つの例について考えてみよう．

前に状態方程式を (1.8) 式のように $V = V(p, T)$ の形で表した．この式では，系に含まれる粒子数 N はいつも一定と考えてあらわに示さなかった．しかし，本来はあるきまった量の物質を圧力 p，温度 T としたときに体積 V がきまるのであり，その体積は物質の量によって変る．そこで，物質量を表す変数としてモル数 n を用いることにし，これをあらわに示せば，

$$V = V(n,\ p,\ T) \tag{1.23}$$

である．この式は状態変数 n，V，p，T の間の関係式である．4 つの状態変数のうちで n と V が示量性，p と T が強度性である．変数を変換して n，$v(= V/n)$，p，T とし，示量変数が 1 個だけになるように選ぼう．一般に，

変数のうちの1つは他の3個の変数で表せるはずである．たとえば，

$$p = p(n,\ v,\ T) \tag{1.24}$$

と表せる．ここで，系の分量をλ倍にしたとすると，

$$p = p(\lambda n,\ v,\ T) \tag{1.25}$$

となり，pは変らないから右辺の関数は変数nに関係しない．したがって，

$$p = p(v, T) = p\left(\frac{V}{n},\ T\right) \tag{1.26}$$

のように，強度変数だけの関数となることがわかる．

同じ議論をvに対して用いると

$$v = \frac{V}{n} = v(p,\ T) \tag{1.27}$$

を得る．したがって，モルあたりの体積は圧力と温度だけできまることがわかり，(1.23) 式は

$$V = nv(p,\ T) \tag{1.28}$$

と表せることになる．

これに対して，示量変数は強度変数だけで表すことができない．たとえば，示量変数であるVを表すには，(1.23) 式のように他の示量変数（この場合はモル数n）を必ず含む形になる．その場合，(1.27)，(1.28) 式からわかるように，他の示量変数に比例する形となり，その比例定数は強度性の量であるから強度変数だけで表せる．

§1.6 常磁性体の状態方程式

物体のなかには，磁場の中に置かれると，磁場に平行で大きさが磁場強度に比例する磁化をもつものがある．磁場と同じ向きの磁化をもつ性質を**常磁性**，反対向きの磁化をもつ性質を**反磁性**という．磁化をM，磁場強度を$\mathscr{H}$とすると，温度Tで状態方程式の一般的な形は

$$g(M,\ \mathscr{H},\ T) = 0 \tag{1.29}$$

である．**磁化** M は単位体積あたりの磁気モーメントを真空の透磁率 μ_0 で割ったものであって強度変数である．$\mathscr{H}$ と T も強度変数であるから 3 つの強度変数の間の関係として状態方程式が（1.29）式の形に表せるのである．

強磁性体を例外として，普通は $\mathscr{H}=0$ なら $M=0$ である．そこで，$\mathscr{H}$ が小さいときには

$$M = A(T)\mathscr{H} + B(T)\mathscr{H}^3 + \cdots \tag{1.30}$$

と表せる．右辺で $\mathscr{H}^2$ 項を抜かしたのは，$\mathscr{H}$ を $-\mathscr{H}$ にすれば M も $-M$ になることからわかるように，右辺は $\mathscr{H}$ の奇関数になるからである．$\mathscr{H}$ が十分小さいときには，（1.30）式の右辺第 2 項以下は無視できる．したがって，磁化は磁場強度に比例する．これが常磁性体と反磁性体の振舞である．比例係数 $A(T)$ を**磁化率**といい，χ_m で表す．

$$M = \chi_m(T)\mathscr{H} \tag{1.31}$$

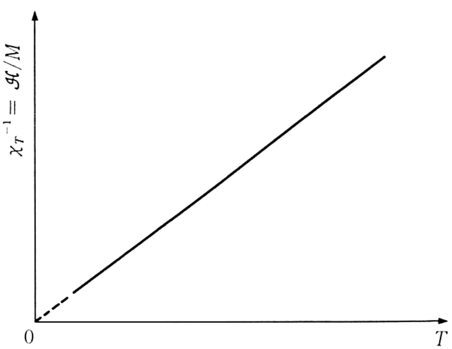
多くの常磁性体の磁化率は 0 K の近くを除いて，温度 T に反比例する（**キュリーの法則**）．したがって，このような常磁性体の状態方程式は

$$M = \frac{C\mathscr{H}}{T} \tag{1.32}$$

となる．定数 C を**キュリーの定数**という．（1.32）式を書きかえて

$$\frac{\mathscr{H}}{M} = \frac{T}{C} \tag{1.33}$$

とすれば，理想気体の状態方程式とよく似ていることに気がつく．状態変数の対応は $\mathscr{H} \rightleftarrows p$，$1/M \rightleftarrows v$，$1/C \rightleftarrows R$ である．そこで，気体の場合と同じように，どのような温度や磁場でも（1.32）式または（1.33）式が成り立つ常磁性体を考え，**理想常磁性**



1 - 3 図　理想常磁性体の状態方程式
（χ_T は等温磁化率）

体とよぶことにする．ただし，理想気体と違って，磁化をモルあたりに換算しても，キュリーの定数は気体定数のような普遍定数とはならず，物質によって違う値になる．

前に(1.31)式の $\chi_m(T)$ を磁化率とよんだが，

$$\chi_m = \left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{H}}\right)_T \tag{1.34}$$

であるから，正確には**等温磁化率**というべきであろう．

問　　題

1.　温度計で物体の温度を計るとき，温度計の示度は温度計の温度を表しているから，温度計と熱平衡になった物体の温度を示している．温度計と接触させる前の物体の温度はどうしたらわかるか．

2.　仮に地上の空気が熱平衡であるとしよう．単位面積の底面をもつ空気柱を考え，高さ h と $h+dh$ の間の圧力差 dp が

$$dp = -\rho(h)gdh$$

となることを示せ．$\rho(h)$ は高さ h での空気の密度である．空気を平均分子量 M の理想気体として，高さ h における圧力 $p(h)$ を求めよ．$T = 280\,\mathrm{K}$，$M = 29\,\mathrm{g/mol}$ として，圧力が地表の 1/2 になる高さ h_0 を求めよ．

3.　等温圧縮率 κ_T，体積膨張率 α，熱圧力係数 $\beta = (\partial p/\partial T)_V$ を，

（a）　理想気体，

（b）　ファン・デル・ワールス気体（ファン・デル・ワールス状態方程式で表される気体），

について計算し，$\alpha = \beta\kappa_T$ の関係を確かめよ．

4.　ファン・デル・ワールスの状態方程式（1.21）をビリアル展開の形で表して第2ビリアル係数の表式を求め，ジュール温度を求めよ．

5.　あるゴムひもについての測定で，次の実験式が得られたとしよう．

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial L}\right)_T = \frac{AT}{L_0}\left\{1+\left(\frac{L_0}{L}\right)^2\right\}$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_L = \frac{AL}{L_0}\left\{1-\left(\frac{L_0}{L}\right)^2\right\}$$

ここで, σ は張力, A は正の定数, さらに L_0 は張力が 0 の場合のゴムひもの長さで温度によらない定数である.

（a） $(\partial L/\partial T)_\sigma$ を計算し，その結果の意味することを議論せよ.

（b） $d\sigma$ が完全微分であることを確かめ，状態方程式を求めよ.

6. 等方的磁性体の状態方程式が $f(M, \mathscr{H}, T)=0$ で表されるとする. 関数 f の偏微分係数 $f_M=(\partial f/\partial M)_{\mathscr{H},T}$ 等を用いて, $(\partial\mathscr{H}/\partial T)_M$, $(\partial M/\partial\mathscr{H})_T$, $(\partial M/\partial T)_{\mathscr{H}}$ を表せ. この 3 量の間に成立する関係式を求めよ.

摂氏と華氏

われわれが日常何気なく使っている物理量の単位は，使い慣れているのでどれもこれも生活にしっくりと溶け込んでおり，その由来を考えてみることもないほどである. なかでも，水が凍る温度を 0 °C，沸騰する温度を 100 °Cときめた摂氏の温度目盛は，生活に密接な関係のある水の相変化を基準とし，100 という数字をもってきたところが非常にうまくできている.

というのは，日常に使う単位はそれを使って何かの量を数値で表した場合に，簡単な数字になることが必要だからである. 人によって何が“簡単”なのかは少しずつ違うだろうが，大体 100 以下あるいは 100 を少し超すくらいの整数，というのが多くの人の支持を受けるのではなかろうか.“今日は暑いなあ，34 度もある”とか，“ブルブルブル，零下 2 度だ”というのはいかにも納まりがよいが，これを 307 ケルビンだの，271 ケルビンといってもあまり面白くないのは，あながち不慣れのせいばかりではなかろう.

しかし，この頃は冷房や暖房に敏感になっているからか，気温を表すのに 30 度と 29 度 5 分くらいは区別したい気持ちもある. この点で °C 目盛はちょっと粗すぎるのかもしれない. ところで，ふた昔かそれ以上も前には，寒暖計のアルコールを入れたガラス管の左に °C，右に °F と 2 種類の目盛がついていた. °C の C は辞書を見ると centigrade（百分目盛の）の略と書いてある. しか

し,°FのFが1724年にこれを始めたFahrenheit（ドイツの物理学者，1686～1736）の頭文字であるのと対比すれば,°CのCでCelcius（スウェーデンの天文学者・物理学者，1701～1744）が1742年に使い始めたのを思い出すのがふさわしいことだろう．中国で前者に華倫海，後者に摂爾修の文字を当てたので,°Fを華氏,°Cを摂氏の温度目盛という．２つの目盛の間の換算は，°Fで表した数値を θ_F，°Cで表した数値を θ_C とすると，$9\theta_C = 5(\theta_F - 32)$ である．日本では°Fがさっぱり使われないが，アメリカではもっぱらこれが使われている．前にあげた30 °Cと29.5 °Cの違いが86 °Fと85 °Fと整数で表されて簡単である．

話が飛ぶが，テレビで野球中継を見ていると，スピードガンで計った値として画面の隅に145 km/hなどと表示されている．しかし，１秒たらずの間に10数メートル走るだけのボールの速さをkm/hで表すのはちょっと奇妙な気もする．“それではpitcher's plateからhome plateまで何秒？”と尋ねられても，ポケコン取り出してしばらくチョコチョコやらねば答えられまい．特急列車とくらべるためかとも考えられるが，ことによると，ここでも“簡単な数値”が幅を利かせているのかもしれない．たとえば145 km/hと144 km/hの差をm/sで表すには，40.3 m/s, 40.0 m/sのように小数の助けを借りなくてはならない．元来，野球のルールはfeet(１foot = 30.48 cm)できめられているのだから，ここはいっそのことメートル法に目をつぶってもらってfeet/sを使うのが本格的だろう．

2　熱力学第1法則

温度を同じように変化させるために必要な熱と仕事の間には，はっきりときまった関係がある．このことから，巨視的物体は力学的エネルギーのほかに内部エネルギーとよばれる形でエネルギーをもつのであり，温度変化は内部エネルギーの変化の現れであることがわかる．物体の内部エネルギーも含めると，物体と外界の全エネルギーは物体の状態が変化しても変らない．すなわち，エネルギーの保存則が成り立つといえる．熱力学第1法則はこのことを言い表しており，外から加えられる熱と仕事の量に見合って内部エネルギーが増加すること，別のいい方をすると，熱とは仕事以外の方法によるエネルギーの移動であることを示している．

§2.1　エネルギーの保存

温冷の違いは温度で表されるが，それでは物体の温度の違いとは物体について何が違うことなのだろうか．物体の温度を変えるには，温度の違う別の物体と接触させるのが普通である．これによって物体の温度が上がったときには“熱を加えた”といい，下がったときには“熱を奪った”というが，このとき何が起こるのだろうか．

温度とは何か，また，熱とは何かという問は熱学の中心的な課題である．熱学の歴史をふりかえってみると，熱がきわめて軽い（質量の小さい）物質のように考えられた時代もあったが，熱を加える（あるいは，奪う）とは，

エネルギーを与える（あるいは，とる）ことにほかならないと次第に明らかになってきた．

このことがわかってきたのは，力学的な仕事や電気的な仕事によっても物体の温度が変るという事実に基づいている．２個の物体を互いにこすり合せれば温度が上がるし，物体が電気の導体であれば電流を流して温度を上げることもできる．こすり合せるには摩擦力に逆らって物体を動かすので力学的な仕事がされるし，電流を流すためには電池が仕事をする．

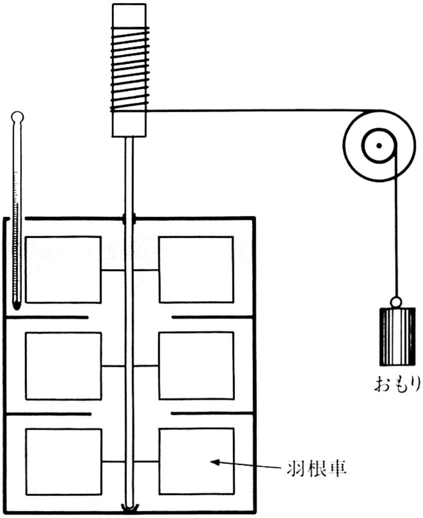
摩擦力がある場合に特徴的なのは，力学的なエネルギーが保存しないことである．もし物体にはたらく力が保存力であれば，外からされた仕事量だけ物体の力学的エネルギーが増加する．このとき外の系では，した仕事量だけエネルギーが減るから，全体では力学的エネルギーには変りがない．この場合，仕事量に等しい力学的エネルギーが外の系から物体に移ったとみることができる．ところが，摩擦によって温度が上がる場合を考えると，外の系では仕事をした分だけエネルギーが減っているのに，物体の力学的エネルギーは変らず，その代りに物体の温度が上がっている．

このような場合，同じ物体に同じ温度変化を起こさせるために必要な仕事量は，仕事の種類や仕事の仕方によらずきまった値になることが実験によって明らかにされた．

ジュールの羽根車の実験

ジュールは，おもりが下がるのにともなって水の中の羽根車が回り，水の運動を引き起こす装置を用いて実験を行った．おもりが下がり切ると，水の運動は容器の壁との間の摩擦と水の粘性によって次第に収まる．水が静止したときの温度を測り，おもりがした仕事と温度変化の関係を調べることにより，この２つの量は常に比例することが証明された．また，１カロリーの熱によって生じる温度変化が約４Ｊの仕事によって引き起こされることが見出された．さらに，ジュールはおもりを変えたり，水の代りに水銀を使ったり

しても同じ値になることを確かめている．また，導体の場合に，電流を流すために必要な仕事と温度変化との関係からもこのことは確かめられている．その後のくわしい実験の結果によれば，1カロリー（正確な定義では，1気圧のもとで純水1gの温度を14.5℃から15.5℃に上げるのに必要な熱量）に相当するのは4.1855Jの仕事である．この値を**熱の仕事当量**という．これからはこの換算率を用いて熱もJを単位として表すことにしよう．



2-1図　ジュールの羽根車の実験

上に述べたことからわかるように，失われたように見える力学的エネルギーはこれに見合うだけ温度を上げるはたらきをしたのである．そこで，力学的エネルギーは失われたのではなく，温度が上がったのにともなって物体のエネルギーが力学的エネルギー以外の形で増加していると考えられる．これと同じ変化が熱によっても起こるのだから，熱を加える（奪う）とは，力学的な仕事以外のやり方でエネルギーを与える（とる）ことであると考えるのが自然であろう．

さて，注目する系のエネルギーを変化させるには，外から力を加えて圧縮したり摩擦したりして力学的な仕事をしてもよいし，温度の高い物体と接触させてその系を熱するというやり方でエネルギーを授受してもよい．このとき，仕事あるいは熱のどちらのやり方でエネルギーを加えるにしても，外部が失った分だけ系のエネルギーは増加する，つまり，エネルギーの総量は保存される．そこで起こったのは外部から系にエネルギーが移ったことであり，

このエネルギーは物体に保有されていて，消えてなくなったり勝手に増えたりはしない．

ところで，系のエネルギーが変るときに，熱によって温度が変るのと，圧縮のように仕事によって変形するのとでは，結果に明らかな違いが認められるから，系がエネルギーを保有する形態として熱あるいは熱エネルギーというようなものを考えたくなるかもしれない．しかし，熱というのは仕事と同じように，エネルギーが出入りするときの起こり方の区別であって，それによって出入りしたエネルギーには区別がない．“熱を加える（奪う）”という表現は，物体がもっている熱を移すような印象を与えるかもしれない．しかし，ここで“熱を”といっているのは“熱するというやり方でエネルギーを”の意味である．上に述べた熱と仕事による結果の違いは第4章以下でくわしく議論するように，エネルギーとは別のエントロピーという量の違いで区別されるのである．

これからは物体の力学的以外の状態変化に注目することにし，物体は静止していてその運動エネルギーは0であり，位置エネルギーも変化しない場合を考える．このときに系のエネルギーで変化するのは，普通の方法では見えない物質内部の微視的存在（分子）の変位や運動に関係したエネルギーである．これを**内部エネルギー**とよび，Uで表すことにする．

内部エネルギー U は状態によってきまった値をもつ量（状態量）である．すなわち，変化の初めの状態1での値を U_1，終りの状態2での値を U_2 とすると，変化分 $U_2 - U_1$ は変化の起こり方にはよらず，2つの状態だけできまった値になる．ところで，この値は上に述べたエネルギー保存の関係により，外から与えたエネルギー，すなわち外から加えた仕事の総量 W と外から加えた熱の総計 Q との和に等しい．

$$U_2 - U_1 = W + Q \qquad (2.1)$$

この関係は熱に関する基本法則の1つであり，**熱力学の第1法則**という．

状態が1から2まで変化するとき，内部エネルギーの変化分 $U_2 - U_1$ は状

態1と2だけできまり，$W+Q$ はこれと等しくなるが，W と Q のそれぞれは変化の起こり方や道筋によって違った値になる．たとえば，同じ温度変化をさせるのに，熱だけ（$W=0$，$Q>0$）の場合もあり，ジュールの羽根車の実験のように仕事だけ（$W>0$，$Q=0$）の場合もあり，また仕事と熱とを併用する場合もある．

したがって，状態2と1とを比較して，仕事を W，熱を Q だけ余分にもっているなどと考えることは意味がない．仕事や熱はエネルギーが出入りするときの形式を区別するものであり，エネルギーとして熱とか仕事とかいう形態があるわけではない．(2.1) 式は，外から加えられたエネルギーの和 $W+Q$ が変化の起こり方や道筋によらずに内部エネルギーの増加に等しく，エネルギーが保存されることを示している．

(2.1) 式は変化が微小なとき

$$dU = d'W + d'Q \tag{2.2}$$

となる．微小な仕事や熱を dW，dQ と書かないで $d'W$，$d'Q$ と書くのは，これらの量が変化の起こり方によって違う量であって，U のような状態量の微小変化ではないから，これと区別するためである．

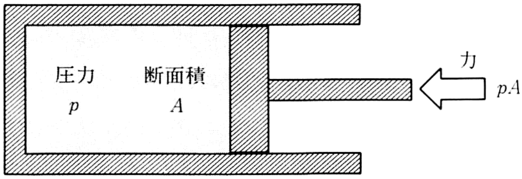
§2.2　準静的過程

系の状態を変化させるには，系に圧力を加えて圧縮したり，熱を加えて温度を上げたりする．その際に，系の一部を急激に加熱したりすると，熱を加えた部分だけ温度が上がり，系は熱平衡状態ではなくなってしまう．すると，熱平衡に近づくために複雑な変化が系の内部に起こる．この変化は巨視的には制御できないものであるので，理論的に扱うのがむずかしい．そこで，扱いやすい変化として，圧縮，膨張，加熱，冷却などの変化を起こすときに，それを無限にゆっくり行い，途中でいつも熱平衡が保たれているような変化を考える．系はいつも熱平衡状態であるから，その状態量はわかっており，変化は巨視的に制御されたものになる．このような変化（過程）を**準静的変**

化（過程）という．この過程は，無限にゆっくり行うという理想的過程であるが，現実的には系が熱平衡に近づく速さにくらべて変化がゆっくりであれば，系は熱平衡からほとんど離れないから準静的過程であるとみなすことができる．

準静的過程で生じた変化は，その道筋をまた準静的に逆にたどる過程によって系も外界も最初と同じ状態にもどることができる，という特別な性質がある．準静的変化のこの性質が，熱の理論を展開する上できわめて重要な役割を果たすのをのちに見ることになるだろう．

準静的変化は“いつも熱平衡が保たれているような変化”であると述べたが，熱平衡とは系が熱的につり合ってそれ以上は変化しなくなった状態であったから，熱平衡を保ちながら変化する，というのは矛盾しているように思えるかもしれない．そこで，この変化をもう少しくわしく考えてみよう．外から押している力を系自体の圧力と等しく保てば，外力と圧力とはつり合って変化は起こらない．外からの力を系の圧力よりわずかに大きくすればつり合いは破れ，系の圧力が外力とつり合うところまで系の体積が減って新しい熱平衡状態になるであろう．この変化の途中では熱平衡でなくなるが，力の差が小さければ熱平衡からの はずれ は小さく，力の差を 0 とする極限では熱平衡からの はずれ も 0 となって準静的変化の条件を満たす．ただし，この極限で圧力に有限な変化を起こさせるためには，上の手続きを無限回くり返さなければならないから時間が無限にかかることになる．変化を無限にゆっくり行う，といったのはこの事情を指している．



2－2図 ピストンによる気体の圧縮

さて，準静的過程で外力がする仕事を求めよう．2-2図のように系をシリンダーの中に入れ，ピストンを静かに動かして圧縮したり膨張させたりする場合を考えるとわかりやすい．ピストンの断面積を A とすると，外力を系の圧力とつり合う pA からわずかに変えて変化を起こさせるのであるが，準静的過程ではこの力の差を0にする極限を考えるのだから，外力の値は pA としてよい．ピストンを dl だけ動かすとき外力のする仕事は，準静的過程の極限で（力 $= pA$）×（動いた距離 $= dl$）$= pAdl$ となる．Adl は系の体積の変化 $-dV$ に等しい．（dl は外力のはたらく向きに正となるようにとっている から，$A\,dl$ は体積の減少量に等しい．）したがって，外力のする仕事は

$$d'W = -p\,dV \tag{2.3}$$

となる．

このとき系が外に対してした仕事はどうであろうか．系が外におよぼす力は外力とつり合っているから，外力と大きさが等しく向きが逆となり，系の圧力がする仕事は，(2.3) 式と大きさが等しく符号だけ逆となる．この例からわかるように，一般に準静的過程で外界が系にする仕事と系が外界にする仕事とは大きさが等しく符号が逆になる．

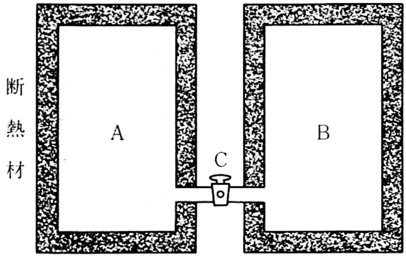
§2.3　理想気体の内部エネルギー

断熱変化

系と外部との間で熱の出入りがないようにして，つまり系と外部との間でエネルギーの授受が仕事という形でだけ行われるようにして起こる変化を**断熱変化**という．実際には，熱を伝えにくい物質（断熱材）で物体のまわりを囲んでおけば，変化はほとんど断熱的である．

気体の断熱自由膨張（ジュールの実験）

2-3図のように容器AとBを栓Cのついた管でつなぎ，Aの中に気体を入れBは真空にしておく．A，Bの容積を V_A，V_B としよう．栓Cを開くと



2－3図 気体の断熱自由膨張

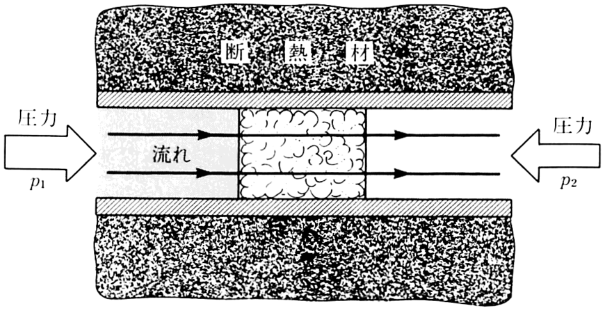
気体はAから全体へ広がっていく．途中の変化は準静的でなく複雑である．しかし，十分に時間がたてば気体は体積($V_A + V_B$)に広がって熱平衡状態になる．このとき，系の内部では仕事や熱のやりとりが起こるが，外部に対しては何も仕事をしない．さらにこの変化が断熱的になるように容器を断熱材で作っておくと，外部との間で熱の出入りもない．したがって，熱力学第1法則により膨張の前後で気体の内部エネルギーの変化はない．ジュールはこのような実験を行って膨張する前後の温度を測り，温度変化がほとんど0といってよいほどわずかであることを見出した．もし温度変化が0ならば，体積がV_Aで温度がTのときの内部エネルギーと，体積が($V_A + V_B$)で温度がTのときの内部エネルギーとが等しいことになる．これを式で表せば

$$U(T,\ V_A) = U(T,\ V_A + V_B) \tag{2.4}$$

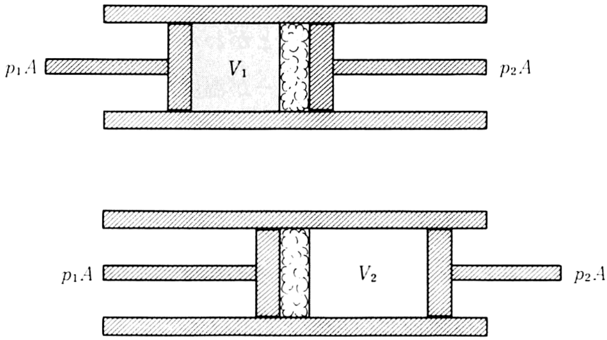
である．つまり，理想気体の内部エネルギーはTが不変ならVが変化しても変らないことになる．

ジュール－トムソンの実験

上の実験では一定量の気体だけ使うので温度変化があったとしてもわずかであり，高い精度で温度変化を検出することはむずかしい．この点を改良したのが**ジュール－トムソンの実験**である．2－4図のように断熱壁でできている管の中にフェルトや綿のような細孔のある栓を入れ，定常的に気体を流し続ける．細孔栓のために気体が流れにくいので，上流での圧力p_1は下流での圧力p_2より高くなる($p_1 > p_2$)．栓を通る前後で気体の圧力はp_1からp_2に変るが，このときの気体の温度の変化を測るのである．気体が栓を通るときの



2－4図　ジュール－トムソンの実験



2－5図

変化を考えるため，管をシリンダーに置きかえ，気体のうちで注目する部分にそれ以外の部分からおよぼされている圧力をピストンで置きかえてみよう．シリンダーの断面積を A とすれば，上流側のピストンには p_1A，下流側のピストンには p_2A の力を加え続ける．最初に下流側のピストンが栓に接触しており，上流側にある気体の体積を V_1 としよう．$p_1 > p_2$ であるから気体は細孔を通って下流側へ流れ，上流側のピストンが栓に接触するまで動くと気体は全部下流側へ移り，その体積が V_2 になる．気体が上流側にあったときの内部エネルギーを U_1，下流側へ移ったときの内部エネルギーを U_2 とする．ピストンが気体にした仕事は $p_1V_1 - p_2V_2$ であり，断熱的になっているの

で外部からの熱は0である．熱力学第1法則により $U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2$ であるから

$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2 \tag{2.5}$$

となる．もし温度変化がないとし，気体が理想気体であるとすれば $p_1V_1 = p_2V_2$ となるから $U_1 = U_2$ である．このことは，前の（2.4）式と同じように

$$U(T, V_1) = U(T, V_2) \qquad (V_1 \neq V_2) \tag{2.6}$$

と表され，内部エネルギーは温度が同じなら体積によらず一定であることを示す．

実験の結果によると，気体の密度が小さくて理想気体に近いときには体積が変化しても温度変化はほとんどないことがわかる．そこで，これからは理想気体の特別な性質として内部エネルギーが温度だけの関数で体積にはよらない，という性質をつけ加えることにする．*

この実験で，気体の密度が大きいときには温度変化が起こる（気体の種類や条件によって，温度が下がる場合もあり，上がる場合もある）．これを**ジュール-トムソン効果**という．一般に，初めの温度が十分低いときには温度が下がるから，この効果は気体を冷却して液化する方法として用いられる．

§2.4　熱容量と比熱

ある系に準静的に $\varDelta Q$ の熱を加えたときに温度が $\varDelta T$ だけ上がる場合，$\varDelta Q/\varDelta T$（厳密にはその $\varDelta T \to 0$ での極限値）をその系の**熱容量**という．加熱するときに体積を一定に保つ場合の熱容量を**定積熱容量**（C_V で表す），圧力を一定に保つ場合の熱容量を**定圧熱容量**（C_p で表す）という．

熱容量は同じ物質であればその質量に比例する．C_V, C_p を質量で割ったもの，すなわち単位質量当りの熱容量がその物質の**比熱****であり，それぞれ c_V, c_p で表す．熱容量や比熱は，変化が起こるときの物体の状態によってきまっ

*　この性質は，次章に出てくる熱力学第2法則を用いれば，理想気体の状態方程式から導かれるもので，勝手につけ加えるわけではない．

**　正確な術語は**比熱容量**であるが，一般に比熱とよばれることが多い．

2-1表　固体・液体の比熱*

物　質	温度 (°C)	比熱 (cal/K g)
鉄	0	0.106
銅	0	0.092
水銀	0	0.0331
エチルアルコール	0	0.55
水	15	1.00
シリコン	25	0.168
氷	− 26 〜 − 1	0.478 〜 0.50
コンクリート	常温	0.2
ガラス	10 〜 50	0.186 〜 0.21
ポリエチレン	20	0.52
玄武岩	20 〜 100	0.20 〜 0.239

*　固体・液体の場合，体積一定と圧力一定の差は小さい．

2-2 表　気体の定圧比熱と比熱比（圧力は 1 気圧）

物　質		温度 (°C)	定圧比熱 (cal/K g)	分子量	定圧モル比熱 (×R)	比熱比
ヘリウム	He	−180	1.250	4.003	2.52	1.66
アルゴン	Ar	15	0.125	39.948	2.51	1.67
水　素	H_2	100	3.429	2.016	3.48	1.404
窒　素	N_2	100	0.248	28.013	3.50	1.402
酸　素	O_2	100	0.220	31.999	3.55	1.393
一酸化炭素	CO	15	0.248	28.005	3.50	1.404
水蒸気	H_2O	100	0.490	18.015	4.44	1.33
二酸化炭素	CO_2	16	0.207	44.010	4.43	1.302
メタン	CH_4	15	0.528	16.043	4.26	1.31

た値をとる量（状態量）である．状態を圧力と温度で区別するなら，比熱は物質によりそれぞれにきまった圧力と温度の関数である．

系が準静的に微小変化したときの内部エネルギーの変化は，(2.2)，(2.3) 式により

$$dU = -p\,dV + d'Q \qquad (2.7)$$

で与えられる．ところで，U は状態量であるから，状態がきまればその値が

きまる．気体や液体など等方的な物体では，(1.10)式からわかるように独立の状態量は2つであり，状態は2つの状態変数できまる．したがって，状態変数 p, V, T のうちのどれか2つを独立変数として選べば，U はその関数となる．T と V を独立変数として，$U = U(T, V)$ と考えれば

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{2.8}$$

となる．これを (2.7) 式に代入すれば

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\} dV \tag{2.9}$$

を得る．V を一定に保って熱を加える場合には，右辺の第2項は0となるから，このときの $d'Q$ と dT との比は

$$\frac{d'Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{2.10}$$

である．この比が定積熱容量 C_V にほかならない．

$$\therefore \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{2.11}$$

つぎに，圧力を一定に保つ場合を考えると，状態方程式 $p(T, V) =$ 一定を満たすように T の変化にともなって V が変化する．このときの V の変化は V を p と T の関数と考えて

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \tag{2.12}$$

で与えられる．この dV を (2.9) 式に代入すると，

$$d'Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT \tag{2.13}$$

を得る．この $d'Q$ は圧力を一定に保って加熱する場合の熱量だから，$d'Q$ と dT との比が定圧熱容量を与える．

$$\therefore \quad C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.14}$$

(2.11) 式により，右辺第1項は C_V に等しいから

$$C_p - C_V = \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.15}$$

と書くこともできる．

［例］　1モルの理想気体を考えると，$pV = RT$ であるから

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \tag{2.16}$$

であり，理想気体の特別な性質 $(\partial U/\partial V)_T = 0$ を用いると

$$c_p - c_V = R \tag{2.17}$$

を得る．

［**問1**］　理想気体の定積熱容量は体積によらず，温度だけの関数であることを示せ．

［**問2**］　理想気体の定積熱容量 C_V が温度によらない定数であるとき，内部エネルギーは，0 K での値を 0 とすると絶対温度に比例することを示せ．

§2.5　理想気体の断熱変化

気体の体積を準静的に変えるときに外力がする仕事は (2.3) 式で与えられる．ところで，理想気体の内部エネルギーは体積によらず温度だけできまるから，理想気体の温度を一定に保って体積を変えると，内部エネルギーは変化しない．したがって，等温であるためには，圧縮するときに外からされる仕事と等量の熱を外へ出さなければならない．逆に，等温膨張では気体は外に対して仕事をするから，それと等しい量の熱を加えないと内部エネルギーが減り温度が下がってしまう．それでは，理想気体を断熱材でつくった器に入れ，熱の出入りがないようにして準静的に体積を変えるとどうなるだろうか．上に述べたことからわかるように，断熱圧縮では温度が上がり，断熱膨張では温度が下がる．このときの温度変化や仕事量を調べよう．

まず，理想気体の内部エネルギーは温度だけできまり体積にはよらないので

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$
$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad (2.18)$$

である．(2.11) 式を用いれば

$$dU = C_V\, dT \qquad (2.19)$$

となり，内部エネルギーの変化と温度の変化との関係が定積熱容量できまる．それでは，内部エネルギーの変化はどれだけか．断熱変化では $d'Q = 0$ だから，dU は外からされる仕事 $d'W = -p\, dV$ に等しく

$$dU = -p\, dV \qquad (2.20)$$

となる．したがって，体積変化と温度変化との関係は

$$p\, dV + C_V\, dT = 0 \qquad (2.21)$$

である． n モルの理想気体では $p = nRT/V$ であるから，これを (2.21) 式に代入して

$$\frac{nRT}{V} dV + C_V\, dT = 0 \qquad (2.22)$$

を得る．n モルの理想気体で成り立つ関係 $C_p - C_V = nR$ を用いれば，(2.22) 式は

$$\left(\frac{C_p - C_V}{C_V}\right)\frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} = 0 \qquad (2.23)$$

と書くことができる．ここで $C_p/C_V = c_p/c_V = \gamma$（**比熱比**）と置くと

$$(\gamma - 1)\frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} = 0 \qquad (2.24)$$

となる．実際の気体の γ はほとんど温度によらず一定であるから，これを定数として (2.24) 式を積分すると

$$(\gamma - 1)\ln V + \ln T = \text{一定} \qquad (2.25)$$

すなわち

$$V^{\gamma-1}T = \text{定数} \qquad (2.26)$$

を得る．変化する前の体積を V_0，温度を T_0 とすれば，右辺の定数は $V_0^{\gamma-1}T_0$

に等しいから

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma-1} \qquad (2.27)$$

となる．

ところで，一般に定圧熱容量は定積熱容量より大きい．* したがって，$C_p > C_V$ つまり $\gamma > 1$ である．(2.27) 式で，$\gamma - 1 > 0$ であるから V が増す（減る）と T が下がる（上がる）．

変化する前の圧力を p_0 とすると，状態方程式 $pV = nRT$ を用いて $p_0 V_0 = nRT_0$ であるから，(2.27) 式から T と T_0 を消去して

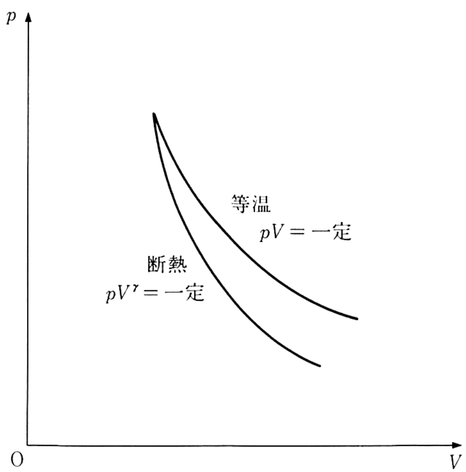
$$pV^{\gamma} = p_0 V_0^{\gamma} = \text{一定} \qquad \text{（断熱変化）} \qquad (2.28)$$

となる．これが断熱的に変化するときの圧力と体積の関係である．等温変化のときは

$$pV = p_0 V_0 = \text{一定} \qquad (2.29)$$

（等温変化）

である．この 2 式で表される p と V の関係をグラフに描いてみると 2-6 図のようになる．$\gamma > 1$ であるから，等温変化を表す双曲線よりも断熱変化の曲線の方が立っている．



2-6 図　理想気体の等温変化と断熱変化

最後に圧力と温度の関係を求めよう．これは，圧力計を見ながら膨張・圧縮を制御しているときに役に立つ関係式を与え

* p 一定で熱を加えると気体は膨張して外に仕事をするので，同じように温度を上げるのに V 一定のときより余分の熱量が必要であろう．正確な議論は第 6 章でする．

る．(熱学だけのことではないが，このように式をいろいろな形に表すのは，単に数式上の変形をしているのではなく，物理的な操作と関連していろいろな場合にそれぞれ役に立つ形を求めているのである．これからあと，いちいちくわしく説明しなくても，独立の変数の選び方を変えたり式を書きかえたりするときにそのような観点から見ることが大切である．) (2.27) 式で状態方程式を用いれば

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{T_0}{T}\frac{p}{p_0}\right)^{\gamma-1}$$

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\gamma} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\gamma-1}$$

$$\therefore \quad \frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{1-1/\gamma} \tag{2.30}$$

断熱的変化では，外からの仕事量 W は内部エネルギーの増加量 ΔU に等しい．(2.19)，(2.27)，(2.30) 式から

$$W = \Delta U = C_V(T - T_0) = C_V T_0\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma-1} - 1\right]$$

$$= C_V T_0\left[\left(\frac{p}{p_0}\right)^{1-1/\gamma} - 1\right] \tag{2.31}$$

となることがわかる．

［**問1**］ ヘリウムの比熱比は 5/3 である．ヘリウムの体積を 8 倍になるまで断熱的に膨張させると圧力と温度はそれぞれどうなるか．　［答：　1/32 倍，1/4 倍］

［**問2**］ 空気の定積モル比熱は $2.5R$ である．300 K の空気を圧力が 4 倍になるまで断熱的に圧縮したときの温度と仕事量を求めよ．

［答：　446 K，3.03 J/mol］

§2.6　いろいろな形の仕事

これまで仕事としては圧力による体積変化にともなう力学的仕事

$$d'W = -p\,dV \tag{2.32}$$

を考えてきたが，もちろんこれ以外にもいろいろな形の仕事がある．圧力に

よる体積変化以外の形の仕事の例をいくつかあげてみよう．

（1）　体積変化以外の力学的仕事

針金やゴムの両端に張力を加えれば伸びる．張力 σ のもとで長さが dL だけ伸びるときに，張力がする仕事は

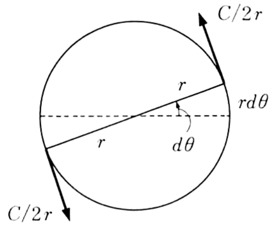
$$d'W = \sigma\, dL \tag{2.33}$$

で与えられる．

また，弾性体の棒にねじる力を加えると棒はねじれる．簡単な場合を考え，半径 r の円柱の一端を固定し他端の面に偶力 C がはたらいているとしよう．円柱がねじれて端の面が角 $d\theta$ だけ回転するときに，偶力がする仕事は

$$d'W = C\, d\theta \tag{2.34}$$

である．なぜならば，偶力を直径 $2r$ をへだてて反対向きにはたらく2力（大きさは $C/2r$）に分けて考えれば，力のはたらく円周上の点は $r\, d\theta$ だけ変位し，2力のする仕事はそれぞれ $C\, d\theta/2$ となるからである．



2-7図　弾性体の棒を捻る仕事

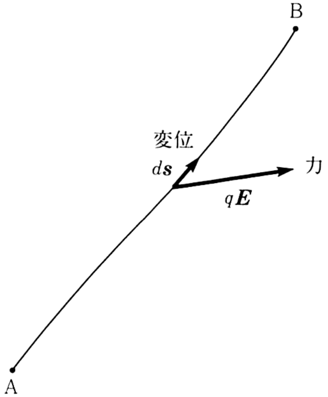
（2）　電気的仕事

電池が電位差 V の電極間に電流 I を流すときに，この電池が仕事率 VI で仕事をすることはよく知られている．時間 dt の間に電池がする仕事は $VI\, dt$ であり，$I\, dt$ が移される電荷であることに注意すれば，電池のする仕事は電位差と電荷の積で与えられることを思い起こすことは容易であろう．ところで，点 A，B の電位をそれぞれ V_A，V_B とすると，電位差 $V_A - V_B$ はつぎの式のように A から B に至る道筋の各点における電場強度 $\boldsymbol{E}$ の道筋に沿った方向の成分を積分したものに等しい．

$$V_A - V_B = \int_{A \to B} \boldsymbol{E} \cdot d\boldsymbol{s} \tag{2.35}$$

したがって，AからBへ電荷qが移されたとき，電場をつくっているもの（上の場合なら，電池）のする仕事は

$$W = q\int_{A \to B} \boldsymbol{E} \cdot d\boldsymbol{s} \tag{2.36}$$



2-8図　電場が電荷にする仕事

となる．電荷qが強度$\boldsymbol{E}$の電場から受ける力は$q\boldsymbol{E}$であるから，電荷が$d\boldsymbol{s}$だけ移動するときに電場によってされる仕事は$q\boldsymbol{E} \cdot d\boldsymbol{s}$であり，上式はこれを道筋にわたって積分したものにほかならない．この場合，直接に仕事をするのは電場ということになるが，もちろん，そのもとを尋ねれば電場をつくっているものがあって，結局はそれが仕事をしているのである．以後では特に必要な場合を除いて，直接の関係に注目して“電場が仕事をする”という言い表し方を用いることにする．

つぎに，電場が誘電体にする仕事を考えよう．表面積がAで間隔がDの平行板コンデンサーの間を誘電体が埋めているとする．誘電体の電気分極が$d\boldsymbol{P}$だけ変れば，誘電体の表面の電荷密度はそれぞれの面で$\pm |d\boldsymbol{P}|$だけ変化する．これは，単位面積当り$|d\boldsymbol{P}|$の電荷を間隔Dだけ$d\boldsymbol{P}$の方向に移すのと同じだから，電場による仕事は$AD\boldsymbol{E} \cdot d\boldsymbol{P}$となる．$AD$は誘電体の体積にほかならないから，誘電体の電気分極が$d\boldsymbol{P}$だけ変るときに，強度$\boldsymbol{E}$の電場は単位体積当り

$$d'W = \boldsymbol{E} \cdot d\boldsymbol{P} \tag{2.37}$$

の仕事をすることになる．

（3）磁気的仕事

磁場が磁性体を磁化するときの仕事を考える．磁場強度 $\mathscr{H}$ の中で磁性体の磁化が $\boldsymbol{dM}$ だけ変るときに磁場のする仕事は単位体積当り $\mu_0\mathscr{H}\cdot \boldsymbol{dM}$ である．このことはソレノイドの中を埋めた磁性体の磁化を考えればわかる．ソレノイドの単位長さ当りの巻き数を n，ソレノイドを流れる電流を I とすると，ソレノイドの中の磁場強度は nI でその方向はソレノイドの長さの方向と一致する．ソレノイドの中に断面積 A の磁性体がはいっていて，磁場の方向に磁化しているとする．いま，磁化の大きさが dM/dt の時間率で変化するとソレノイドには1巻き当り $A\mu_0 dM/dt$ の誘電起電力を生じる．これに対抗して電流 I を流し続けるためにはソレノイドの単位長さ当り $nIA\mu_0 dM/dt$ の時間率で仕事をしなければいけない．この変化を dt の間だけ続けたときの磁化の変化を $\boldsymbol{dM}$ とすれば，磁性体にされた仕事は単位長さ当り $A\mu_0\mathscr{H}\cdot \boldsymbol{dM}$ であり，単位体積当りにすると

$$d'W = \mu_0\mathscr{H}\cdot \boldsymbol{dM} \tag{2.38}$$

となることがわかるであろう．

問　　　題

1. 体重 60 kg のスキーヤーが 30° の斜面を直滑降するとき，雪面にする仕事がすべて雪を融かすのに使われるとすると，斜面を 1 m 滑降するごとに雪がどれだけ融けるか．

2. 気体の内部エネルギー U と圧力 p とが温度 T，体積 V の関数としてわかっているとする．この気体を温度 T_e の熱源と接触させ準静的に体積を V_1 から V_2 まで変化させるには，外からどれだけ仕事をしなければならないか．また，熱源からどれだけ熱が移るか．

3. 理想気体の準静的断熱過程で (2.22) 式が成り立つように，一般の準静的過程では適当な関数 f，g を用いて

$$f(T, V)dT + g(T, V)dV = 0$$

が成り立つ．$-f/g$ は，この過程で体積が温度とともにどう変るかを表すから

$$-\frac{f(T, V)}{g(T, V)} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{過程}$$

と書くことにすれば，この過程での比熱 c は

$$c = c_V + \frac{c_p - c_V}{\alpha V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{過程}$$

となることを示せ．α は（等圧）体膨張率である．

4．（a） p, V を独立変数として (2.7) 式を書きかえ，断熱変化での dp と dV の比から

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{断熱} = \frac{-\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right]}{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V}$$

を導け．

（b） p, T を独立変数として (2.7) 式を書きかえ，

$$C_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

を導け．

（c） 上の結果から，断熱体積弾性率 $k_{断熱} = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{断熱}$ は

$$k_{断熱} = \frac{C_p}{C_V}k_T$$

を満たすことを示せ．

5．p, T を独立変数として (2.7) 式を書きかえた式から，断熱的圧力変化による温度変化率 $(\partial T/\partial p)_{断熱}$ が

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{断熱} = \left(1 - \frac{C_V}{C_p}\right)\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

を満たすことを示せ．

6．空気の定積モル比熱はほとんど温度によらず，$2.5R$ である．290 Kの空気を圧力が10倍になるまで断熱的に圧縮したときの温度とモル当りの仕事量を求め

よ．

7. 理想常磁性体は，理想気体と同じように状態方程式が特別な形をしているので，のちに学ぶ熱力学第2法則により，内部エネルギーが温度だけの関数となる．したがって，常磁性体の単位体積当りの内部エネルギー，定磁化熱容量を U，C_M とすると，

$$dU = C_M\,dT$$

である．仮に，C_M が温度によらない定数であるとする．断熱的に磁場を変えて磁化を変化させるときの温度と磁化の関係 $T = f_1(M)$ および磁場強度と磁化の関係 $\mathscr{H} = f_2(M)$ を求めよ．

"熱" 談 義

熱に関係した言葉は，これに対する考え方の違いを反映して一筋縄でいかない複雑なところがある．たとえば，"熱が高い"というのは明らかにおかしいが，"熱が出た"といって温度が高くなったことを表すのは，温度を上げる最も普通の方法が，熱してエネルギーを加えることであるから，無理のないことかもしれない．しかし，仕事がからんでくると，温度の変化と熱とを一体にして考えるわけにはいかなくなる．また，いま"熱してエネルギーを加える"といったが，これも"熱を加える"というのが普通だろう．しかし，"熱を加える"というと，"熱がある"とか"熱をもつ"という言葉に典型的に示されているように，熱が物体の所有する"もの"のような表現になるのでそれを避けたのである．ここで"もの"といったのは"物質"よりもっと広く，物体が所有する対象すべてを指すつもりで，エネルギーも含んでいる．熱を質量が小さくて出入りがあってもわからないような物質とする考え方が克服されたあと，代りに"物体がエネルギーを熱の形でもつ"という考えが置きかわったと思われる．

熱力学で"熱"という言葉を使うのは"熱する"あるいは"熱してエネルギーを加える"という意味である．熱力学第1法則で仕事と並んで出てくることからもわかるように，エネルギーが出入りする仕方を指している．"仕事をもつ"あるいは"エネルギーを仕事の形でもつ"とはいわないのと同じ理由で，"熱をもつ"，"エネルギーを熱の形でもつ"というのはおかしい表現である．仕事と熱が状態量でないことを本文で強調し，$d'W$，$d'Q$ と書いたのもこのこ

とをはっきりさせるためであった．

“熱というやり方でエネルギーを加える（奪う）”というのは正確だが“仕事”とくらべると長すぎてくり返し使うわけにいかない．普通に“熱”を使うと，“熱を加える”，“熱を奪う”となり，どうしても“物体がもつ熱”を暗黙のうちに考えてしまうことになる．それでは“熱”を使わないで，“熱というやり方でエネルギーを授受する”を表す簡単で適当な表現はないだろうか．“仕事”と同じように，“もの”ではなく“…すること”なのだから“熱事（ねつごと）”というのはどうだろう．これなら物体が仕事をもつというのがおかしいのと同じように，物体がもっている熱を受け渡しするという誤解なしに“熱すること”を表すだろう．

実は，この本の本文を書くとき，“熱事”という言葉をつくって使おうと思ったのだが，読者を面食らわすことになりそうなので取りやめにした．“熱を受け取る”，“熱を吸収する”，“熱を放出する”，“熱を与える”などの表現は“熱してエネルギーを加える（奪う）”ことだけを表しており，“物体が熱をもっていてそれを受け渡しする”という考えはないことに注意してほしい．

3 熱力学第2法則

自然界に起こる変化は必ず熱力学第1法則にしたがうが，逆に，この法則を満たしても決して起こらない変化がある．ある変化が熱力学第1法則を満たすとして，それが自然界に起こることがあるか，決して起こらないか，その区別を与える基準が熱力学第2法則である．一つの原理から出発し，思考実験によって考察を進めると，自然界に起こる変化はすべて不可逆でそれが元にもどる変化は決して起こらず，理想的極限の準静的変化のみ可逆であることがわかる．また，2熱源を用いる熱機関の効率はサイクルが可逆なときに最大で，その値は熱源の温度だけできまることが導かれ，その結果を用いれば普遍的な温度目盛をきめることができる．

§3.1　第2種永久機関

熱力学第1法則はエネルギーの保存則であり，これによればエネルギーの補給なしに仕事をし続けることはできない．もしエネルギーを補給することなしに仕事をし続ける仕組ができれば，われわれにとってたいへん便利であろうが，そのような仕組はありえない．少し考えてみればわかるように，有限な系が無限にはたらきを続けるには，系が何か一続きの変化をしたのちにまた最初の状態にもどる，ということを無限にくり返せばよい．しかし，エネルギーの補給なしに仕事をすれば，系の内部エネルギーが減るから最初の状態にもどることはありえず，これをくり返すわけにいかない．

一般に，系がある状態から一続きの変化をしたのちにまた元の状態にもどるとき，この変化を**サイクル**（**循環過程**）という．また，サイクルの間に外に仕事をする系を**機関**とよぶことにしよう．最初に述べたことをもう少し正確に言い表すと，“1つのサイクルの間に外部に対して正の仕事をして，それ以外は機関自身も外界も元の状態にもどっているような機関はありえない”となる．このような仮想の機関を**第1種の永久機関**という．

第2種の永久機関とよばれるものは，1つのサイクルの間に1つの熱源から熱を受け取り，これと等量の仕事を外部に対して行う機関である．このような機関は熱力学第1法則とは矛盾しないから，上に述べた第1種の永久機関と区別して第2種という．このような機関はその有用さにおいて第1種の永久機関に劣らない．たとえば，海洋の水を熱源として利用すればその熱容量はきわめて大きく，ほとんど無限に熱をとることができるであろう．もしそれをすべて仕事として利用できるならば，第1種の永久機関と同じようにほとんど無限に仕事をすることができるだろう．

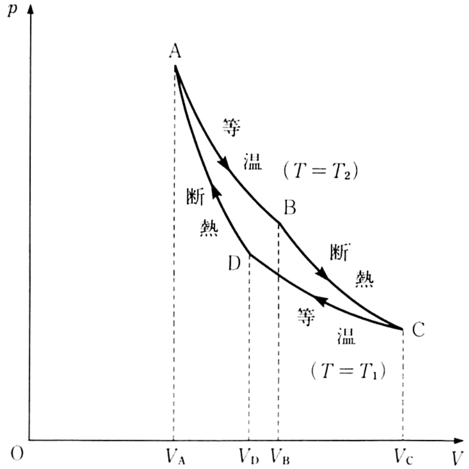
ところが，このような機関も多くの試みにもかかわらずつくることができない．第2種の永久機関ではエネルギーが保存されるから第1法則とは矛盾していない．このような機関がつくれないということは，熱力学第1法則のほかにさらに自然法則があることを示唆している．この自然法則を定式化してさらに考察を進める準備のために，まずカルノーのサイクルとよばれるサイクルについて考えよう．

§3.2　カルノーのサイクル

理想気体がつぎのように4段階の準静的変化をして元の状態にもどるサイクルを考える．まず，気体の熱平衡状態は2つの状態変数で表すことができるから，p と V を状態変数とすれば，熱平衡状態は p-V 図上の点で表せることに注意しよう．準静的変化では，いつでも熱平衡状態にあると考えてよいから，変化は p-V 図上の連続曲線で表され，準静的サイクルは閉曲線で

表されることになる．

（1）　最初に，n モルの理想気体を温度 T_2 の高温熱源と接触させながら準静等温的に膨張させて，体積を V_A から V_B まで変化させる．このとき気体が外に対してする仕事は



3-1図　理想気体のカルノーサイクル

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = nRT_2 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} \tag{3.1}$$

である．この間，T が一定であるから理想気体の U は変化せず，したがって，その仕事と等量の熱 Q_2 を熱源から受け取ることになる．

$$Q_2 = W_{AB} = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} \tag{3.2}$$

（2）　つぎに，気体を準静断熱的に膨張させる．断熱膨張によって温度が下がるから，低温熱源の温度 T_1 に等しくなるまで膨張させる．断熱膨張前の体積 V_B と後の体積 V_C の関係は（2.27）式より

$$V_B{}^{\gamma-1} T_2 = V_C{}^{\gamma-1} T_1 \tag{3.3}$$

で与えられる．

断熱的変化であるから，この変化の間に内部エネルギーは気体が外に対してする仕事だけ減少する．理想気体の内部エネルギーは温度だけの関数であるので

$$W_{BC} = U(T_2) - U(T_1) \tag{3.4}$$

となる．

（3） 今度は，気体を温度 T_1 の低温熱源に接触させ，等温で準静的に圧縮して体積を V_C から V_D にする．このときは（1）と逆に，気体が外から仕事

$$W_{CD} = nRT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} \tag{3.5}$$

をされ，これと等量の熱

$$Q_1 = W_{CD} = nRT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} \tag{3.6}$$

を熱源に放出する．

（4） 最後に，準静断熱的に圧縮して状態Dから最初の状態A（温度 T_2，体積 V_A）にもどる．このとき気体が外からされる仕事は内部エネルギーの増加に等しく

$$W_{DA} = U(T_2) - U(T_1) \tag{3.7}$$

である．この仕事は（2）の仕事 W_{BC} とちょうど等しい．

状態Dは断熱圧縮して温度 T_2 になったときに状態Aになるように選んでおかなければいけないから，この状態での体積を V_D とすると

$$V_D{}^{\gamma-1} T_1 = V_A{}^{\gamma-1} T_2 \tag{3.8}$$

である．

以上の4段階の過程でのエネルギー変化の総決算をすると，気体が外へした仕事は

$$\begin{aligned} W &= W_{AB} + W_{BC} - W_{CD} - W_{DA} \\ &= nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} - nRT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} \end{aligned} \tag{3.9}$$

気体が外から受け取った熱量は

$$\begin{aligned} Q &= Q_2 - Q_1 \\ &= nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} - nRT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} \end{aligned} \tag{3.10}$$

となり，両者は等しい．気体の状態が元にもどれば内部エネルギーも元の値

になるのであるから，この間に外へした仕事と外から受け取った熱量とが等しくなるのは熱力学第1法則の結果として当然のことである．

ところで，(3.3) と (3.8) の2式より

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \tag{3.11}$$

が導かれる．したがって，(3.2) と (3.6) 式から

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \tag{3.12}$$

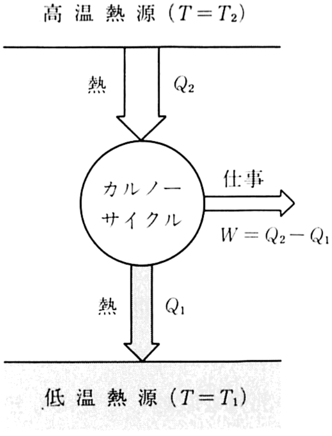
であることがわかる．$T_2 > T_1$ であるから $Q_2 > Q_1$ であり，外にした仕事は

$$W = Q_2 - Q_1 = nR(T_2 - T_1)\ln\frac{V_B}{V_A} \qquad (>0) \tag{3.13}$$

となる．

結局，このサイクルで，気体は高温の熱源から受け取った熱 Q_2 の一部を仕事の形で放出して外に仕事 W をし，残りの熱 Q_1 を低温の熱源に放出して元の状態にもどったことになる．

一般に，(1) 高温における等温給熱過程，(2) 断熱冷却過程，(3) 低温における等温放熱過程，(4) 断熱昇温過程　の4過程からなるサイクルを**カルノーのサイクル**という．このサイクルでは高温熱源から受け取った熱の一部を仕事として外に出す．そして，原理的には同じサイクルを何度でもくり返すことができるから，この系は熱機関，つまり熱を仕事に変える機関としてのはたらきをする．この場合，高温熱源が供給した熱量 Q_2 が全部仕事になるわけではない．熱量 Q_2 のうち仕事として使われる割合は



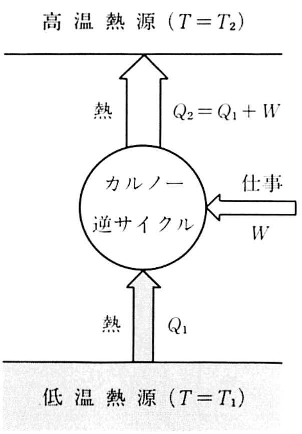
3-2図　カルノーサイクルのはたらき

$$\eta = \frac{W}{Q_2}$$
$$= \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} \qquad (<1) \qquad (3.14)$$

である．この割合 η を**熱機関の効率**とよぶ．理想気体のカルノーサイクルでは（3.12）式が成り立つから，その効率は

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \qquad (3.15)$$

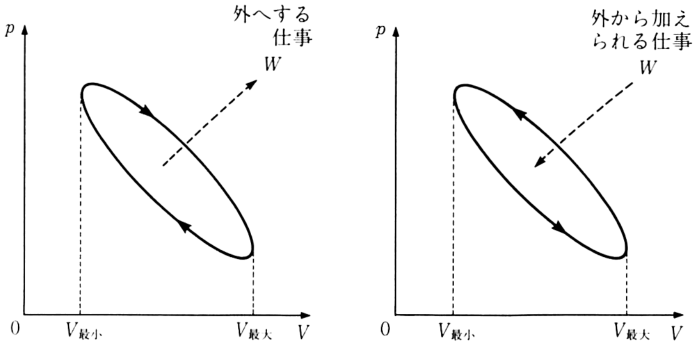
となる．この値は理想気体の場合ばかりでなく，どのような系のカルノーサイクルでも同じになる．



3-3図　カルノー逆サイクルのはたらき

カルノーサイクルは途中の過程がすべて準静的なので，同じ道筋を逆向きに準静的にたどることができる．そこで，系の変化の向きを全部逆にしてA→D→C→B→Aのように変化させるサイクル（**カルノーの逆サイクル**）が可能である．この逆サイクルでは，外から仕事をして低温熱源から熱 Q_1 を吸収し，この熱と仕事量 W とを合せて熱 $Q_2 = Q_1 + W$ を高温熱源に放出する．つまり**冷凍機**あるいは**ヒートポンプ**としてのはたらきをすることになる．

ところで，サイクルを3-4図のように p-V 面上で表したとき，系が外へする仕事量または外からされる仕事量は，サイクルを表す閉曲線に囲まれた面積に等しい．V が最大になる点と最小になる点とで閉曲線を２つの部分に分けて考え，p の大きい部分で膨張し p の小さい部分で収縮して元にもどる場合は，外に正の仕事をする熱機関のサイクルである．逆向きに回る場合は外から仕事をされて冷凍機のはたらきをするサイクルである．



3‐4 図　サイクルの間の仕事量は閉曲線の面積に等しい．

［例］ 100 ℃ で沸騰している水を高温熱源とし，0 ℃ で融けかかっている氷を低温熱源とするカルノー熱機関の効率は

$$\eta = \frac{373 - 273}{373} = 0.27$$

となる．

§ 3.3　熱力学第 2 法則

カルノーのサイクルを熱機関としてみると，その効率は（3.14）式からわかるように 100 ％にならない．つまり，高温熱源から吸収した熱を全部仕事に変えることはできない．もし低温熱源に熱を放出しなくてもよかったら，$Q_1 = 0$ で効率が 100 ％になりそうだが，低温で放熱する過程がないと系は元の状態にもどることができない．また，逆サイクルの場合に，もし外からの仕事 W を 0 にできたら，冷房装置として無駄がないのであるが，実際の冷房装置や冷凍機は電力を消費しなければはたらかない．だから，余分な熱を出し($Q_2 = Q_1 + W > Q_1$)，環境の温度をますます上げてしまう．このように，上で述べた 2 つの“… たら”は 1 つのカルノーサイクルや逆サイクルでは不可能だが，何とか工夫をして可能にならないものだろうか．

しかし，熱源が 1 つだけで効率 100 ％の熱機関（すなわち第 2 種の永久機

関）や，外から何も仕事をしないで熱を低温物体から高温物体へ移す冷凍機をつくろうとしたいろいろな試みはすべて失敗し，このような装置はどうやってもつくれないということが自然の法則であるに違いないと考えられるようになった．これらはいずれもエネルギー保存則を満たしており，熱力学第1法則では不可能といえないサイクルである．これらが不可能であることは，熱力学第1法則とは別の法則があることを示している．そこで，われわれは上に述べた経験事実を原理として，これから論理的に導かれる結果を調べていくことにしよう．原理のいい表し方はいろいろあるが，次のトムソンの原理はその1つである．

トムソンの原理*：　一様な温度の，1つの熱源から熱を取りそれと等量の仕事をするだけで，それ以外に何の変化も残さないような過程は実現できない．

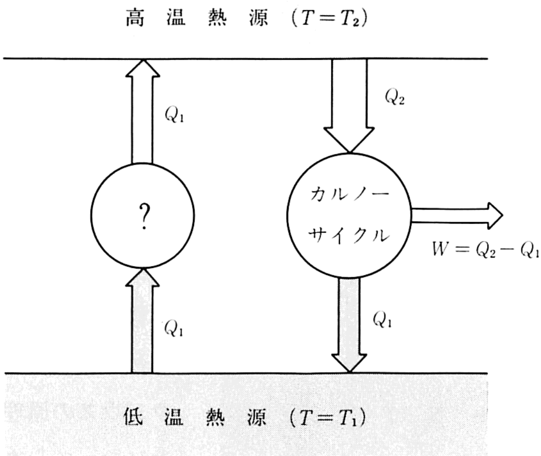
第2種永久機関のサイクルはこのような過程であるから，この原理は第2種永久機関はつくれないことをいっている．この場合，“それ以外に何の変化も残さない”という点が重要であって，熱を吸収してそれと等量の仕事をする（簡単にいえば，熱を全部仕事に変える）というだけなら，理想気体の等温膨張はそのような過程である．しかし，それでは気体の膨張という変化が残ってしまい，この過程をくり返すことができない．熱機関としてくり返して使えるためには，熱を仕事に変える以外に何も変化を残さないことが必要である．

もう1つの原理はつぎのようにいい表される．

クラウジウスの原理：　低温の物体から高温の物体に熱を移すだけで，それ以外には何の変化も残さないような過程は実現できない．

この2つの原理が実は同じ内容であることをつぎのようにして示すことが

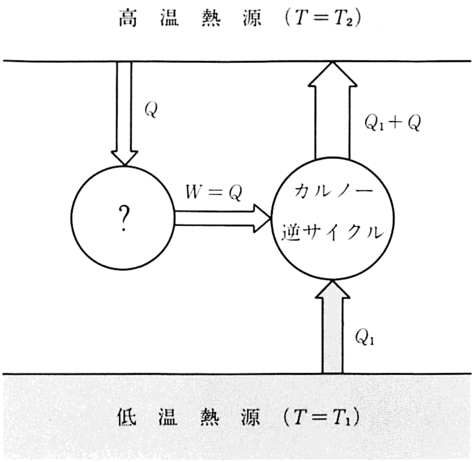
* トムソンが主張する内容をプランクが表現し直したものなので，トムソン-プランクの原理とよばれることもある．トムソンはのちにケルビン卿となったからケルビン（-プランク）の原理ともいう．



3-5 図　もし，クラウジウスの原理が間違っていれば…

できる．まず，トムソンの原理からクラウジウスの原理が導かれることを示そう．そのためにはクラウジウスの原理の否定からトムソンの原理の否定が導かれることをいえばよい．そこで，もしクラウジウスの原理が間違っていて，低温の物体から高温の物体に熱を移すだけで他に何の変化も残さない過程が 1 つでも可能だったとしよう．すると，カルノーのサイクルを熱機関としてはたらかせたときに低温熱源に放出された熱をその過程によって低温熱源から高温熱源へもどすことができる．結局，高温熱源から Q_2-Q_1 の熱を受け取り，それを全部仕事に変えるだけで他に全く変化を残さない過程が可能になるから，トムソンの原理が間違っていることになる．これはクラウジウスの原理を否定した仮定が間違っていたからで，トムソンの原理が正しければクラウジウスの原理も正しいことが証明された．

つぎに，クラウジウスの原理からトムソンの原理が導かれることを示そう．このために，トムソンの原理が真でなく，第 2 種永久機関があると仮定してみよう．すると，高温熱源から受け取った熱 Q を全部仕事 W に変え，この



3-6図　もし，トムソンの原理が間違いならば…

仕事でカルノーの逆サイクルによる冷凍機を動かすことが考えられる．冷凍機は低温熱源から熱 Q_1 を取って高温熱源へ $Q_1+W=Q_1+Q$ の熱を放出するから，結局は Q_1 の熱が低温熱源から高温熱源へ移っただけで他に何も変化を残さないことになり，クラウジウスの原理も真でないことになってしまう．したがって，クラウジウスの原理が成り立てば，トムソンの原理も成り立つことがわかる．前に証明したことと合せて，トムソンの原理とクラウジウスの原理は等価であることがわかった．

これらの原理によって表現される内容が熱力学第2法則とよばれるものである．2つの原理はそれぞれ特殊な過程に密着して表現されており，特殊な，適用範囲の限られたもののような印象を与えるかもしれない．しかし，一方の原理から他方の原理が導かれたのと同じようにして，2つの原理のどちらを用いても，非常に広い範囲の過程について，それが自然界で実現できるものであるか否かを判定できるのである．

これらの原理から，ある種の変化が起こってしまったあとでは，自然界全体をその変化が起こる前と完全に同じ状態にもどすことができない場合があることが導かれる．すなわち，これらの原理は不可逆な変化があることと，どのような変化が不可逆であるかを示しているということができる．また，これまでの議論で重要な役割をしてきたエネルギーと並んで，非常に重要なもう1つの状態量（エントロピー）が存在することがこれらの原理から導か

れる．

§3.4　可逆変化と不可逆変化

自然界に起こったある変化が可逆であるとは，自然界全体を変化が起こる前の状態にもどす方法が何か１つでもあることをいう．もう少しくわしくいうと，はじめの変化で状態の変った物体をすべて元の状態にもどし，これを実行するために何か別の物体を利用するとすればその物体にも変化を残さないようにできる場合に，はじめの変化を可逆であるというのである．注目している系が元にもどせても，系以外の装置や熱源に変化が残っていれば可逆とはいえない．また，どうしても完全に元の状態にもどせず，どこかに変化が残ってしまうような変化を不可逆変化という．まず，不可逆変化の例をいくつかあげてみよう．

（1）　摩　擦

仕事を全部熱に変え，それ以外の変化を残さないような過程を考えてみよう．たとえば，ジュールの羽根車の実験や，摩擦力に対して仕事をする場合などを考えてみればよい．ところで，このような変化は不可逆であることがトムソンの原理から導かれる．そのことを示すためには，もしこの変化が可逆であるとするとトムソンの原理と矛盾することを言えばよい．そこで，この変化が可逆であるとしよう．すると，変化を元へもどすこと，すなわち温度の上がった物体の温度を元どおりにし，外からされたのと等量の仕事を外にして物体も外界も最初と同じ状態にもどす変化が可能になる．もし，それができるなら，摩擦による代りに１つの高温熱源から熱を与えてこの物体の温度を上げたのち，その変化ではじめの温度にもどせば，高温熱源から熱を吸収し外へ仕事をする以外に何も変化を残さないようにできることになってしまう．このことは，トムソンの原理と矛盾するから，摩擦の場合のように仕事によって温度を上げる以外何も変化しない過程は不可逆である．(気体を

断熱的に圧縮したら仕事によって温度が上がるが，体積の変化があるからここで考えた過程とは違っている．）

（２） 熱 伝 導

温度の違う２つの物体を接触させると高温の物体から低温の物体へ熱が移るが，この過程が不可逆であることはクラウジウスの原理から明らかであろう．

（３） 理想気体の自由膨張

前章で説明した理想気体の自由膨張は不可逆な過程である．もし可逆であるとすると，膨張した気体の体積を元へもどす以外に何の変化も残さないようにできることになる．もしそんな方法があるならば，理想気体が等温膨張するとその間に熱を吸収して等量の仕事を外にするから，膨張した気体をこの方法で元にもどすと第２種の永久機関が実現することになる．これはトムソンの原理に反するから，可逆的と仮定したことは間違っている．

それではどのような変化が可逆的であろうか．前章で考えたように，準静的変化は変化する向きを逆にした準静的過程によって一歩一歩逆にたどって完全に元の状態にもどすことができる（このことを逆行可能という）から可逆的である．しかし，準静的過程は理想的な極限として考えられる過程であって，現実の過程では熱の授受を起こすのに有限の温度差を与えなければならないから，高温の物体から低温の物体へ熱が移るという不可逆変化が起こってしまう．また，仕事をさせるのにも有限な圧力差をつけることが必要であるから，自由膨張と似た不可逆変化を引き起こしてしまう．したがって，現実に起こる変化はすべて不可逆的であるといってよい．ただし，純粋に力学的な運動による変化は可逆的である．

たとえば，空気の抵抗のない真空中の振り子の運動を考えると，１周期ご

とに最初と同じ状態にもどって外界にも影響を残さない．したがって，振り子が運動して最初の状態から変ってもその変化は可逆であるといえる．しかしくわしく考えると，完全に真空にすることはできないからわずかながら空気の抵抗があるし，振り子の支点での摩擦もなるべく少なくすることはできてもなくすことはできない．熱の関係する現象で問題になるような巨視的な物体の運動を考えるときには，“純粋に力学的な運動”というのも理想的な極限であって，このような物体の状態の変化は有限な速さで起こる限り，どこかに不可逆な変化が残ってしまうのである．したがって，熱力学で可逆的変化といえば，理想的極限としての準静的変化を指すと考えてよい．

§3.5　熱機関の効率

トムソンの原理によれば，熱を仕事に変える機関（熱機関）をはたらかせるためには熱源が1つではだめで，温度の違う熱源が少なくとも2つ必要である．(低温の熱源は熱源とはいうけれども，実は機関が高温の熱源から吸収した熱の一部を放出するために使われる，いわば熱の捨て場所である．もし，低温の熱源からも熱を吸収し，2つの熱源からの熱量の和に等しい仕事を外にする機関があれば，トムソンの原理あるいはクラウジウスの原理に反することは容易に示すことができる.）ところで,前に考えたカルノーのサイクルは2つの熱源を利用するサイクルであり，これを熱機関として用いれば，その熱機関としての効率，すなわち高温熱源から供給される熱 Q_2 に対する外への仕事 W の割合は

$$\eta_{\mathrm{C}} = \frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \tag{3.16}$$

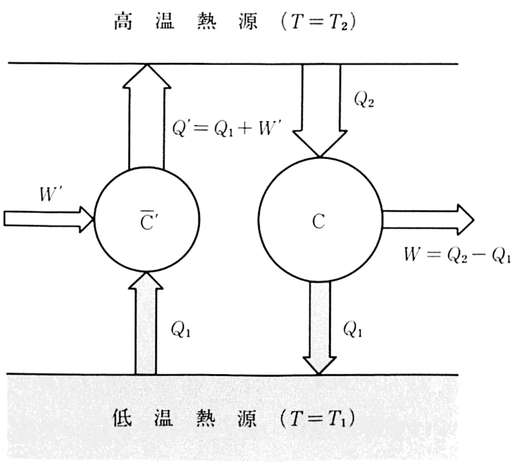
である．ここで T_1 と T_2 はそれぞれ低温と高温の熱源の絶対温度である．

カルノーのサイクルは準静的過程の組合せでできていて可逆的なサイクルの一種である．それではカルノーのサイクル以外の可逆的なサイクルや不可逆的なサイクルでは効率はどうなるであろうか．ところで，サイクルでは系

が最初の状態にもどるのだから，サイクルについて可逆か不可逆かを問題にするのはちょっと奇妙に思えるかもしれない．しかし，可逆か不可逆かは変化に関係した**すべての**ものが元にもどせるか否かが問題である．注目している系はサイクルを終えれば元へもどっているから，サイクルの間に系の外に生じた変化が元にもどせるかどうかが可逆的なサイクルと不可逆的なサイクルとの違いである．

2つの熱源を使うサイクルの場合に外部に生じた変化とは，高温熱源が熱 Q_2 を失って低温熱源が熱 Q_1 を得たことと，外部に仕事 $W = Q_2 - Q_1$ がされたことであるが，可逆的サイクルと不可逆的サイクルとではこれらの変化にどういう違いがあるのであろうか．答を先にいうと，W/Q_2 すなわち熱機関としての効率が，可逆的なサイクルではカルノーサイクルの効率 η_C に等しく，不可逆的なサイクルではこの値より小さい．このことはつぎのようにして証明できる．

注目するサイクルC（可逆でも不可逆でもよい）と適当なカルノー逆サイ



3－7図　一般のサイクルCとカルノー逆サイクル $\overline{C}'$ の組合せ

クル $\overline{\mathrm{C}}'$ とを組み合せて考えることにする．3-7図のように，サイクル C では高温熱源から熱 Q_2 をとって低温熱源に熱 Q_1 を移し，外へ $W = Q_2 - Q_1$ の仕事をする．そこで，カルノー逆サイクル $\overline{\mathrm{C}}'$ によって，低温熱源から熱 Q_1 をとって低温熱源を元の状態にもどし，この熱を高温熱源へ移すとしよう．このとき必要な仕事を W' とすれば，高温熱源は熱 $Q' = Q_1 + W'$ を得る．結局，注目するサイクル C とカルノー逆サイクル $\overline{\mathrm{C}}'$ の組合せによって高温熱源が失った熱は

$$Q_2 - Q' = W - W' \tag{3.17}$$

となり，これと等量の仕事が外にされている．トムソンの原理によればこの値が正になることは決してない（もし正になれば，この組合せは第2種の永久機関になる！）．

$$\therefore \quad Q_2 \leqq Q', \qquad W \leqq W' \tag{3.18}$$

$\eta = W/Q_2,\quad \eta_{\mathrm{C}} = W'/Q'$ であるから

$$\begin{aligned} \eta - \eta_{\mathrm{C}} &= \left(1 - \frac{Q_1}{Q_2}\right) - \left(1 - \frac{Q_1}{Q'}\right) \\ &= Q_1\left(\frac{1}{Q'} - \frac{1}{Q_2}\right) \leqq 0 \end{aligned} \tag{3.19}$$

である．すなわち，どんなサイクルでもその熱機関としての効率はカルノーサイクルの場合より大きくなることはない．ところで，(3.19) 式で等号となる場合を考えると，$Q_2 - Q' = 0$，$W - W' = 0$ であるから，このときにはカルノー逆サイクル $\overline{\mathrm{C}}'$ によって完全に元にもどすことができたのであり，最初のサイクル C は可逆的である．また，このサイクルが可逆的であれば，上の証明のカルノーサイクルと役割を逆にして $\eta_{\mathrm{C}} - \eta \leqq 0$ を導くことができる．したがって，可逆サイクルであれば，$\eta = \eta_{\mathrm{C}}$ となる．前のことと合せて，サイクルが可逆的であるための必要十分条件は $\eta = \eta_{\mathrm{C}}$ であることがわかる．

また，$\eta < \eta_{\mathrm{C}}$ の場合にはサイクルは不可逆である．なぜならば，もし可逆

とすると逆サイクルが可能だからカルノーサイクルと組み合せて最初に考えた組合せサイクルの逆サイクルが実現できることになるが，これは熱や仕事の符号が最初に考えたものと逆になって第 2 種の永久機関になるからである．

このようにしてつぎのことが証明された．

$$\eta = \eta_C \qquad \text{(可逆サイクル)} \tag{3.20 a}$$

$$\eta < \eta_C \qquad \text{(不可逆サイクル)} \tag{3.20 b}$$

蒸気機関がワットによって発明されてから，この機関を改良すること，特にその効率を改善することはきわめて重大な問題であり，熱力学をこの時期に大いに発展させた主要な動機であった．カルノーはこの問題に対して，効率には上限があり，可逆サイクルの効率が最大であることを理論的に示したのである．

§3.6　熱力学的温度

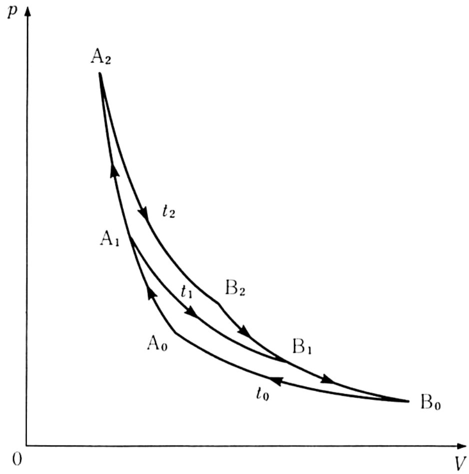
温度の違う 2 つの熱源と熱のやりとりをしてはたらく可逆熱機関の効率 η_r は，それが可逆でさえあればどんな物質から構成されていてもすべて同じでカルノーサイクルの場合と等しい．また，このとき熱源の性質として問題になるのは温度だけであるから，熱源がどんな物質でできていても η_r は変りがない．したがって，$1 - \eta_r\ (= Q_1/Q_2)$ という量を考えると，これも 2 つの熱源の温度だけできまる．

さて，ここまでわれわれは経験的温度目盛の 1 つとして，理想気体の pV に比例した温度目盛を用いて議論を進めてきた．温度についての議論のはじめにもう一度立ちもどると，そこでは温度目盛をどうきめたらよいかという問題に対して理論的な根拠は何もないので理想気体を標準温度計とする温度目盛を便宜的に選んだのであった．そこで，改めて経験的温度目盛のどれかで表した高温熱源の温度を t_2，低温熱源の温度を t_1 とすると，上に述べたことは

$$1-\eta_r=\frac{Q_1}{Q_2}=f(t_1,\ t_2) \tag{3.21}$$

と表せることになる．ここで，関数 $f(t_1,\ t_2)$ は熱源や可逆サイクルがどんな物質であるかに関係しない，２熱源の温度だけの関数である．

関数 $f(t_1,\ t_2)$ の形を調べるために，温度が t_1 と t_2 の２つの熱源のほかにこれとは違う温度 t_0 の熱源を用意し，温度 t_0 と t_1 の熱源を使うカルノーサイクルと，温度 t_0 と t_2 の熱源を使うカルノーサイクルとを考える．t_0 は t_1, t_2 以外なら何でもよいのだが，ここでは低温熱源の温度 t_1 よりも低いものとしておこう．3-8図に示したように，この２つのカルノーサイクルの，温度 t_0 での等温収縮の部分 $B_0 \to A_0$ は共通であるようにとり，このとき熱源に放出する熱を Q_0 とする．また，等温膨張 $A_1 \to B_1$, $A_2 \to B_2$ で吸収する熱をそれぞれ Q_1, Q_2 とすれば



3-8図　低温熱源($t=t_0$)が共通の２つのカルノーサイクル

$$f(t_0,\ t_1)=\frac{Q_0}{Q_1} \tag{3.22 a}$$

$$f(t_0,\ t_2)=\frac{Q_0}{Q_2} \tag{3.22 b}$$

である．$A_2 \to B_2 \to B_1 \to A_1 \to A_2$ のカルノーサイクルに対しては

$$f(t_1,\ t_2)=\frac{Q_1}{Q_2} \tag{3.23}$$

であるから

$$f(t_1,\ t_2)=\frac{f(t_0,\ t_2)}{f(t_0,\ t_1)} \tag{3.24}$$

の関係式が得られる．左辺は t_0 を含まないから，右辺の分子，分母それぞれは t_0 を含むが，分数にすると t_0 を含む部分が約分されてしまうことがわかる．したがって

$$f(t_0,\ t_1)=C(t_0)g(t_1) \tag{3.25 a}$$

$$f(t_0,\ t_2)=C(t_0)g(t_2) \tag{3.25 b}$$

と書ける．f は常に正だから，$C(t_0)$ と $g(t)$ は両方とも正の値をもつように選ぶことができる．

(3.25 a)と(3.25 b)式とを(3.24)式に代入して

$$f(t_1,\ t_2)=\frac{g(t_2)}{g(t_1)} \tag{3.26}$$

となる．関数 $f(t_1,\ t_2)$ は２つの熱源の温度だけできまった値をもつのであったが，さらにそれぞれの熱源の温度だけできまる量 $g(t_2)$ と $g(t_1)$ の比で表せることがわかった．(3.23) 式を用い，g の逆数を θ とおけば

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{\theta(t_1)}{\theta(t_2)} \tag{3.27}$$

と表せる．$t_1 < t_2$ では $Q_1 < Q_2$ だから $\theta(t_1) < \theta(t_2)$ であり，$\theta(t)$ は t とともに単調に増加する関数であることがわかる．

さて，上のようにして導かれた量 $\theta(t)$ は熱源の温度だけできまり，熱機関に対する熱源としての最も基本的な性質を表す量である．これは，特定の物質やその性質にはよらないで温度の本質に基づいた量であると考えられ，温度を表すのに最もふさわしい．θ で表した温度を**熱力学的温度**という．これはトムソン（ケルビン卿）の考えに基づいている．(3.27) 式からわかるように，２つの熱源で授受される熱量の比から２つの熱源の熱力学的温度の比がきまる．θ の値は定数因子だけきまらないが，これは特定の温度での θ の値をきめると（あるいは熱力学的温度の単位を定めると）確定する．度量衡についての国際委員会の約束によると，熱力学的温度は，長さ，質量，時間，

電流と並ぶ基本量で，単位は kelvin（記号は K）といい，水の三重点（水は特定の温度・圧力のときに限って氷・水・水蒸気の三態で共存することができるが，その状態をいう）の温度が 273.16 K となるようにきめられている．

可逆熱機関の効率は理想気体カルノーサイクルの効率に等しいから，(3.15) 式によって

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{\theta(t_1)}{\theta(t_2)}=\frac{T_1}{T_2} \tag{3.28}$$

となり，理想気体の状態方程式から定めた絶対温度 T は熱力学的温度 θ と比例する．さらに，単位を上のように定めれば 2 つの温度目盛は完全に一致する.* したがって，この 2 つの温度目盛を区別する必要はないから，これからは熱力学的温度も T で表すことにする．

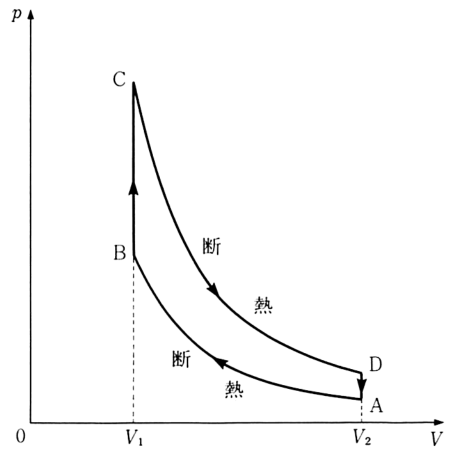
問　　　題

1. 温度の異なる 2 つの熱源からそれぞれ正の熱を吸収し，この熱量の和に等しい仕事を外へする機関はありえないことを証明せよ．
2. トムソンの原理に基づいて，ジュール-トムソンの実験で理想気体が細孔栓を通る過程が不可逆であることを示せ．
3. 定積モル比熱 c_V の理想気体 n モルから成る系に 3-9 図で表されるサイクル（オットーのサイクル）を行わせる．過程 A→B，C→D は断熱過程である．

　(a) 過程 B→C で系が吸収する熱量 Q と，過程 D→A で系が放出する熱量 Q' の比を求めよ．

---

* 前に 1 気圧の水の凝固点（氷点）を 273.15 K としたのは近似的であって，ここで述べたように水の三重点を 273.16 K とするのが正確な定義である．しかし，実際上はほとんど違いがない．



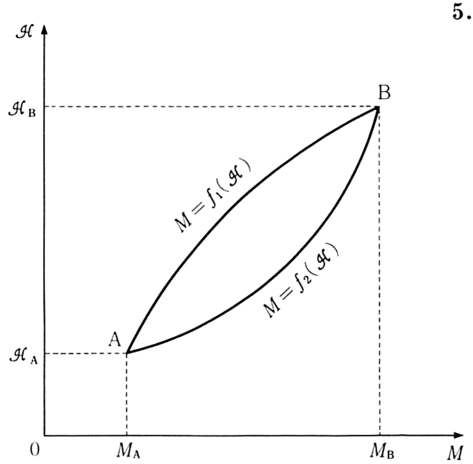
3-9図　オットーのサイクル

（b）　過程 A→B での仕事 W_{AB} と，過程 C→D での仕事 W_{CD} を計算せよ．

（c）　1サイクルの間に系が外へする正味の仕事 W と Q，Q' との関係を用いてこのサイクルの効率 $\eta = W/Q$ を求めよ．

（d）　$c_V = (5/2)R$，圧縮比 $V_2/V_1 = 9$ として η を計算してみよ．

4．　冷凍庫の内部を一定の温度に保つとき，外部との温度差 ΔT に比例して単位時間に $C_Q\Delta T$ の熱がもれて入ってくるとする．外部の温度が T_e のとき，もれて入ってくる熱を可逆的なサイクルを用いて内部から外部へ移し，庫内の温度を T_i に保つために必要な電力 W を求めよ．



3-10図

5．　ある磁性体の状態 A(M_A, $\mathscr{H}_A$) と状態 B (M_B, $\mathscr{H}_B$) の間に2つの可逆な道筋 $M = f_1(\mathscr{H})$ と $M = f_2(\mathscr{H})$ が考えられるとする．ここで，f_1 と f_2 はともにAB間で1価の関数であり，常に $f_1(\mathscr{H}) < f_2(\mathscr{H})$ とする．

（a）　(2.38) 式に基づき，A から f_1 で表される道筋を通ってBまで変化する間に磁性体が外へする仕事（単位体積当り）を積分で表せ．

（b）　この2つの道筋を通り，A からBを経てAへもどるサイクルの

間に磁性体が外へする正味の仕事が正となるのは $\mathrm{A} \xrightarrow{f_1} \mathrm{B} \xrightarrow{f_2} \mathrm{A}$，$\mathrm{A} \xrightarrow{f_2} \mathrm{B} \xrightarrow{f_1} \mathrm{A}$ のどちらの場合か．

6. 第2章の問題7にあったように，理想常磁性体の内部エネルギーは温度だけの関数である．C_M が温度によらない定数であるとし，前の結果を用いて理想常磁性体のカルノーサイクルを $\mathscr{H}$-M 面上に図示せよ．(断熱線は定性的な形でよい.）高温熱源の温度を T_h，低温熱源の温度を T_l として，理想気体の場合と同じように各過程での熱と仕事を考察し，2つの断熱変化の始点と終点での M^2 の値の差の間に成り立つ関係に注意して，熱機関としての効率を求めよ．

トムソン＝ケルビン卿

ジュール‐トムソンの実験，熱力学第2法則を表すトムソンの原理，熱力学的温度の導入など，熱力学に多くの業績を残しているウィリアム・トムソン（1824～1907）は，アイルランドのベルファスト生れの優れた物理学者・発明者である．数学教授であった父親から家庭で教育を受け，10歳でグラスゴー大学に入学し，16歳で最初の論文を書いた．さらにケンブリッジ大学を優等で卒業後，1846年，22歳でグラスゴー大学物理学教授に就任し，1904年総長となった．

上にあげた業績のほか，熱電気現象の1つであるトムソン効果（導線の温度が場所によって異なるとき，電流によってジュール熱のほかに熱の放出または吸収が起こる現象）を理論的に予想して，のちに実験で確かめた．この効果の大きさを表す物質定数をトムソン係数といい，ほかの熱電気現象であるペルティエ効果や熱起電力との間の関係式をトムソンの関係式とよぶ．また，海底ケーブルによる電信の研究を行い，大西洋海底横断ケーブルの敷設を直接に指導したり，この受信装置の考案をしたりしている．電線の抵抗測定に関連して電気の単位の制定に関与し，絶対電気計(トムソンの電気秤)，象限電気計，トムソンの二重ブリッジなどの考案があり，特許を70件取っている．このほか，羅針盤の改良や，潮汐の研究など航海術や海洋物理学への貢献も大きい．

このような功績に対して1892年ビクトリア女王から男爵位が授けられ，グラスゴー大学の近くを流れる河の名前にちなんでケルビン卿と名乗ることになった．そこで，“トムソンの…”と上でよんだものが“ケルビンの…”とよばれることがあり，ちょっとまぎらわしい．また，このW.トムソンのほかに，時代が少し下るが，原子物理学上の業績で1906年ノーベル物理学賞を受けたJ.J.トムソンや，その息子で電子の波動性を実証して1937年ノーベル物理学賞を受けたG.P.トムソンがいるのもわれわれにはややこしいことである．まだほかに，大砲の砲身を研摩するときの仕事量と温度上昇との間に密接な関係があることを1798年に示したランフォードも，本名はベンジャミン・トムソン（字綴りは違う）であるが，バイエルン王国伯爵を授けられ，ランフォード伯爵の名でよばれるので混乱に巻き込まれないでいる．W.トムソンもケルビンのよび名で統一したほうが学習者には好都合かもしれない．

4 エントロピー

熱機関の熱効率が可逆サイクルの場合に最大となることから，サイクルを行う間に熱源が授受する熱量に関して不等式が成り立つ．これをもっと一般的にしたものがクラウジウスの不等式である．この不等式の極限として可逆サイクルの場合に成り立つ等式を用いて，新しい状態量（エントロピー）が導入される．エントロピーは，外部との間に熱の出入りがない系では状態の変化とともに必ず増加する，という重要な性質をもつ．この特質から，自然界に起こる変化と決して起こらない変化の区別や，起こる変化が可逆か不可逆かの区別がエントロピーによって統一的に与えられ，また孤立系の熱平衡状態はエントロピー最大の状態であることが導かれる．

§4.1　クラウジウスの不等式

2つの熱源と熱を授受する熱機関の効率 η は可逆サイクルの場合に最大であるから，

$$1-\eta \geqq 1-\eta_r=\frac{T_1}{T_2} \tag{4.1}$$

すなわち，一般の2熱源サイクル（$T_2>T_1$）に対して

$$\frac{Q_1}{Q_2} \geqq \frac{T_1}{T_2} \tag{4.2}$$

という不等式が成り立つ．（不可逆サイクルでは不等号が，可逆サイクルでは等号が成り立つ．ところで，前に説明したように，可逆サイクルは理想的な

極限として考えられるもので，現実には存在しないといってよい．等号は，可逆サイクルに近づく極限での関係に注意するためにつけ加えてある．したがって，このような式は本質的に不等式であるといってよい．そこで，以下ではこれらの関係式を不等式とよぶことにする．)

Q_2 も T_1 も正であるから，つぎの不等式が得られる．

$$\frac{Q_1}{T_1} \geqq \frac{Q_2}{T_2} \tag{4.3}$$

この不等式は，熱源の数が2個とは限らず多数の熱源と熱の授受を行うサイクルの場合に拡張することができる．上の場合には Q_2 を高温熱源から吸収する熱量，Q_1 を低温熱源へ放出する熱として両方とも正の値になるように定義したが，多数の熱源がある場合にはそれぞれの熱源で熱を吸収するか放出するかいちいち区別するのは不便なので，この区別を Q の符号で表すことにする．つまり，i 番目の熱源から吸収する熱量を Q_i として，$Q_i < 0$ のときは熱源へ熱量 $|Q_i|$ を放出することを表すとする．この表し方を使うことにすると，上式の Q_2 はそのままだが Q_1 は $-Q_1(Q_1 < 0)$となり，

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leqq 0 \tag{4.4}$$

と表せる．また，この式は $T_1 < T_2$ として導いたが，$T_1 > T_2$ のときには $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$ となり

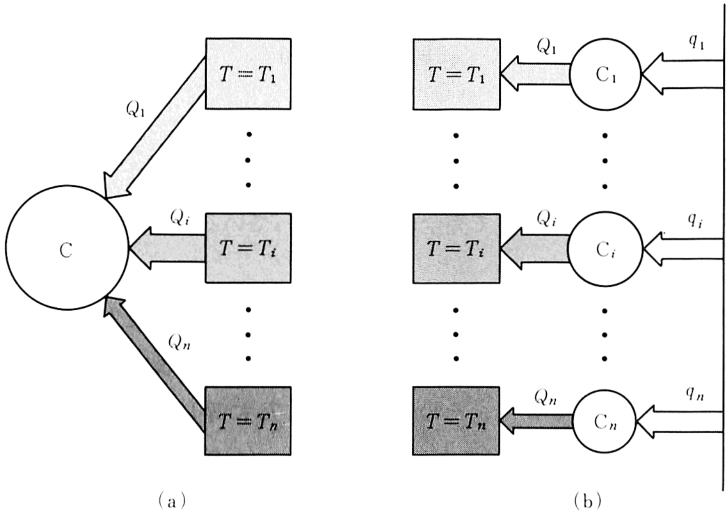
$$\frac{|Q_2|}{Q_1} \geqq \frac{T_2}{T_1} \tag{4.5}$$

であるから，やはり(4.4)式が導かれる．したがって，符号付きの Q を使うと，不等式(4.4)は温度 T_1, T_2 の関係がどうであっても成り立つ一般的な形になる．

さて，ある体系が，サイクルCの間に n 個の熱源と熱の授受をするとしよう．温度 T_i の熱源 R_i から吸収する熱を Q_i とする $(i = 1, 2, \cdots, n)$．系はサイクルCの間に外から $Q = \sum_i Q_i$ の熱量を受け取るから，これと等量の仕事 $W = Q$ を外に対してする ($Q < 0$ のときは外から $|Q|$ の仕事をされて，外

に $|Q|$ の熱を放出する)．このとき，**クラウジウスの不等式**とよばれるつぎの関係式が成り立つ．

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leqq 0 \tag{4.6}$$



4-1図　一般のサイクルCに対するクラウジウス不等式の証明

［証 明］ 問題のサイクルCは4-1図の左半分に示したもので，このサイクルによって生じた変化は，熱源 R_i がそれぞれ Q_i を失い，外に仕事 $W = \sum_i Q_i$ がされたことである．図の右半分に示したように，温度 T の熱源Rを用い，適当な装置の可逆サイクル C_i によって熱源 R_i へ熱 Q_i を与えて元へもどす．このとき，熱源Rから吸収する熱を q_i とすると，C_i が可逆サイクルであるから

$$-\frac{Q_i}{T_i} + \frac{q_i}{T} = 0 \qquad (i = 1, 2, \cdots, n) \tag{4.7}$$

この結果，サイクル $C, C_1, \cdots, C_n$ を行った系，装置と熱源 $R_1, \cdots, R_n$ が最初の状態にもどり，残った変化は熱源Rが熱 $q = \sum_i q_i$ を失い，外にこれと等量の仕事がされたことである．ところで，トムソンの原理によれば，この熱量と仕事とは決し

て正になることはない.

$$\sum_i q_i \leqq 0 \tag{4.8}$$

(4.7) 式を i について総和すれば, (4.8) 式により

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = \sum_i \frac{q_i}{T}$$

$$= \frac{1}{T} \sum_i q_i \leqq 0 \tag{4.9}$$

等号が成り立つのは $\sum_i q_i = 0$ のときであり, この場合には, サイクル C で生じた変化が上の操作によって完全に元にもどっているから, サイクル C は可逆である.

系と熱の授受をするものの温度が連続的に変る場合には, 変化を微小な区間に分け, 区間を小さくする極限を考えればよい. i 番目の微小区間の中では温度がほとんど変らないから, そのときの温度 T_i に等しい温度の熱源から熱 $(d'Q)_i$ を吸収するのと同じであると考えられ, (4.6)式が使える. 区間を小さくした極限で, 和は積分で表される.

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leqq 0 \tag{4.10}$$

(積分記号の $\oint$ はサイクルについての積分を表す)

ここで T は熱源の温度を表すが, 可逆の極限では熱源と系との間に温度差があってはいけないから, 可逆の極限の場合 (等号の場合) に限って T は系の温度と考えてよい.

§4.2　エントロピー (I)

クラウジウスの不等式の極限として可逆サイクルに対して成り立つ等号の場合を用いると, 準静的過程に対するつぎの定理を導くことができる.

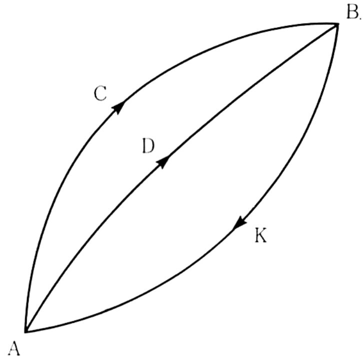
定理：　ある系を準静的に状態 A から状態 B に変化させる

場合に，途中で系が吸収する熱（放出するときは負とする）をそのときの系の温度で割って加え合せた量 $\int_{A\to B}(d'Q)_r/T$ は，過程の初めと終りの状態だけできまり，途中の道筋には関係しない．

［証 明］ 状態AからBに準静的に変化する2つの道筋C, Dと，BからAにやはり準静的に変化する道筋Kとを考える．サイクルACBKAとADBKAとは両方とも可逆的であるから

$$\int_{ACB}\frac{(d'Q)_r}{T}+\int_{BKA}\frac{(d'Q)_r}{T}=0 \tag{4.11 a}$$

$$\int_{ADB}\frac{(d'Q)_r}{T}+\int_{BKA}\frac{(d'Q)_r}{T}=0 \tag{4.11 b}$$



4－2 図

が成り立つ．右辺の第2項が共通であるから，第1項同士は等しい．

$$\therefore\quad \int_{ACB}\frac{(d'Q)_r}{T}=\int_{ADB}\frac{(d'Q)_r}{T} \tag{4.12}$$

C, DはAとBとを結ぶ勝手な2つの道筋であってよいから，定理は証明された．

この定理によって，状態Aから状態Bへの準静的変化についての積分(4.12)式は状態Aと状態Bだけで定まる．そこで，系の状態の1つを標準としてきめておき，これをOとすると，状態Oから状態Pへ準静的に変化するときの積分 $\int_{O\to P}(d'Q)_r/T$ は道筋によらずに状態Pだけできまる．したがって，

$$S(\mathrm{P})=\int_{O\to P}\frac{(d'Q)_r}{T}+S_0 \tag{4.13}$$

とおけば，$S(\mathrm{P})$ は状態Pによってきまった値をもつ量（状態量）となる．

この新しい状態量 S を**エントロピー**という．上の式で P が O に等しい場合には，右辺の積分は可逆サイクルについての積分となるから零となり，S_0 は標準状態 O のエントロピーに等しい．

状態 P，Q のエントロピーをそれぞれ S_P，S_Q とすれば，上の式を用いて

$$S_Q - S_P = \int_{O\to Q} \frac{(d'Q)_r}{T} - \int_{O\to P} \frac{(d'Q)_r}{T}$$

$$= \int_{P\to Q} \frac{(d'Q)_r}{T} \tag{4.14}$$

となる．最後の式に移るところで，準静的変化 O→P に対して，これを逆向きにたどる準静的変化 P→O では熱の吸収と放出がちょうど逆になるから

$$\int_{P\to O} \frac{(d'Q)_r}{T} = -\int_{O\to P} \frac{(d'Q)_r}{T} \tag{4.15}$$

であることを用いた．

特に，状態 P と O との差が微小な場合には

$$dS = \frac{(d'Q)_r}{T} \tag{4.16}$$

となる．

系の状態が微小に変るときに，外からされる仕事を $d'W$，外から加えられる熱を $d'Q$ とすると，$d'W + d'Q$ は状態量 U の変化 dU に等しいから，変化の初めと終りの状態だけできまるが，$d'W$ と $d'Q$ のそれぞれは変化の起こり方によって違う．このように状態量の変化でないから，dW，dQ と書かずに $d'W$，$d'Q$ と書いたのであった．

ところで，もし変化が準静的であれば，系が外におよぼす圧力を p とすると，外からの仕事は

$$(d'W)_r = -p\,dV \tag{4.17}$$

であるから，

$$dV = -\frac{(d'W)_r}{p} \tag{4.18}$$

となって，外からの仕事を系の圧力で割ったものは状態量である体積の変化

に等しく，したがって変化の初めと終りの状態だけできまることになる．これと同じように，変化が準静的である場合には，系が外から吸収する熱 $(d'Q)_r$ を系の温度で割ったものは状態量エントロピーの変化に等しいことが（4.16）式からわかる．前に述べたように，熱を吸収することはエネルギーを受け取ることであるが，この過程が準静的であるときには，エネルギーの変化 $(d'Q)_r$ と一緒にエントロピーの変化 $(d'Q)_r/T$ が起こっている．

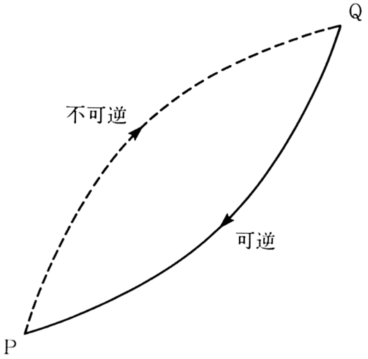
さて，上の議論によって2つの状態のエントロピーの差はきちんときまったが，エントロピーの値自身は標準状態のエントロピーの値をどうきめるかによって定数だけ違ってくる．この定数は上の議論ではきまらないものなので，約束できめるほかない．この事情は力学におけるポテンシャルエネルギーとよく似ていて，どちらの場合も，問題となるのは差だけであるので定数をどのように約束できめても差しつかえない．

§4.3　エントロピー（II）

前節の議論から，2つの状態のエントロピーの差を求めるには，その2つの状態の間を結ぶ準静的変化について $\int (d'Q)_r/T$ を求めればよいことがわかった．準静的変化であれば道筋には関係しないから，後の例で見るように，考えやすい，あるいは計算のしやすい道筋を選ぶとよい．もし可逆的変化でなければ，$d'Q/T$ は dS にならないから，その変化について積分 $\int d'Q/T$ を計算してもエントロピーの差にはならない．

それでは，不可逆変化の場合をくわしく考えてみよう．4-3図のように，状態 P から状態 Q まで不可逆的に変化した後に，状態 Q から可逆的に変化して状態Pにもどるとする．全体として不可逆的サイクルであるから，クラウジウスの不等式によって

$$\int_{\mathrm{P}\to\mathrm{Q}} \frac{(d'Q)_{ir}}{T} + \int_{\mathrm{Q}\to\mathrm{P}} \frac{(d'Q)_r}{T} < 0 \qquad (4.19)$$



4－3図

となる．左辺の第2項は，(4.14) 式により終りの状態 P と初めの状態 Q のエントロピーの差 $S_P - S_Q$ に等しいから

$$\int_{P\to Q}\frac{(d'Q)_{ir}}{T} < S_Q - S_P \qquad (4.20)$$

が得られる．状態 Q と P との差が微小な場合には

$$dS > \frac{(d'Q)_{ir}}{T} \qquad (4.21)$$

である．不可逆変化であると，熱源から吸収した熱を熱源の温度で割ったものはエントロピーの変化に等しくならず，必ずそれより小さい．

［例 1］ 温度の変化によるエントロピーの変化

温度だけが違う 2 つの状態のエントロピーの違いを計算しよう．準静的に温度を dT だけ上げるために必要な熱は，熱容量を用いて表すことができる．体積が変らないときには定積熱容量 C_V を用いて $(d'Q)_r = C_V\,dT$，圧力が一定の場合は定圧熱容量 C_p を用いて $(d'Q)_r = C_p\,dT$ であるから

$$S(T_2, V) - S(T_1, V) = \int_{T_1}^{T_2}\left\{\frac{C_V(T, V)}{T}\right\}dT \qquad (4.22\,\mathrm{a})$$

$$S(T_2, p) - S(T_1, p) = \int_{T_1}^{T_2}\left\{\frac{C_p(T, p)}{T}\right\}dT \qquad (4.22\,\mathrm{b})$$

となる．

［問 1］ 定積熱容量 C_V が温度の 3 乗に比例するとし，$T = 0\,\mathrm{K}$ でのエントロピーを 0 として，温度 T でのエントロピーを計算せよ． ［答： $C_V/3$］

［例 2］ 気体・液体のエントロピー

微小に違う 2 つの状態の内部エネルギーの差 dU は，準静的に変化するとき外から吸収する熱 $(d'Q)_r$ と外からの仕事 $(d'W)_r$ を用いて

$$dU = (d'Q)_r + (d'W)_r \qquad (4.23)$$

であるから，$(d'Q)_r = dU - (d'W)_r$ と表せる．

気体や液体のように等方的で一様な物質を考えよう．準静的な変化での熱は $(d'Q)_r = T\,dS$，仕事は $(d'W)_r = -p\,dV$ で与えられるから，

$$T\,dS = dU + p\,dV \tag{4.24}$$

と表せる．このような系では2つの状態量で状態が区別され，他の状態量は適当に選んだ2つの状態変数の関数となる．たとえば，温度と体積とを状態変数とすると

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{4.25}$$

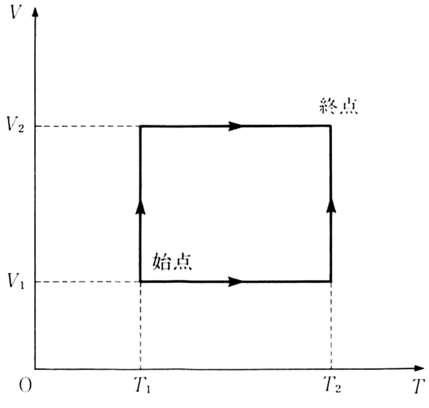
であるから，

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T}$$

$$= \frac{C_V}{T}\,dT + \frac{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{T}\,dV \tag{4.26}$$

が得られる．最後の式を導く際に，(2.11) 式を用いた．

2つの状態 (T_1, V_1) と (T_2, V_2) のエントロピーの差を求めるには，(4.26) 式を等温線 $(dT = 0)$ と等積線 $(dV = 0)$ に沿って積分すればよい．積分値は道筋によらないから，等温線を先にして等積線を後にしてもあるいはその逆でもかまわない．



4-4図　エントロピー計算の積分経路

$$\phi(T, V) = \frac{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{T} \tag{4.27}$$

と置いて

$$S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \phi(T_1, V)\,dV + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T, V_2)}{T}\,dT$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T,\ V_1)}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \phi(T_2,\ V) dV \quad (4.28)$$

となる．

［例 3］ 理想気体のエントロピー

(4.28)式を用いて理想気体のエントロピーを求めてみよう．n モルの理想気体が温度 T，体積 V の状態にあるときのエントロピーを S とする．温度 T_0，体積 V_0 の状態を標準とし，そのときのエントロピーを S_0 で表す．状態 $(T_0,\ V_0)$ から状態 $(T,\ V)$ へ準静的に変化するのに，

（1） 体積を V_0 に保ったままで温度を T_0 から T まで変える

（2） つぎに，温度を T に保って体積を V_0 から V まで変える

という準静的変化の道筋で考えよう．この道筋で積分される関数はつぎのようになる．

（1） 定積熱容量 C_V は，モル当りの定積比熱を c_V として $C_V = nc_V$ である．

（2） 理想気体では $(\partial U/\partial V)_T = 0$（内部エネルギーが体積によらない）であるから，状態方程式 $pV = nRT$ を使って，$\phi(T,\ V) = p/T = nR/V$ である．

$$\therefore \quad S = \int_{T_0}^{T_1} \frac{nc_V}{T} dT + \int_{V_0}^{V} \frac{nR}{V} dV + S_0 \quad (4.29)$$

定積比熱が温度によらず一定であるとすると，

$$S - S_0 = n\left(c_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}\right) \quad (4.30)$$

となる．状態 $(T,\ V)$ のときの圧力を p，標準状態 $(T_0,\ V_0)$ のときの圧力を p_0 とすれば，$pV/T = p_0 V_0/T_0$ が成り立つから，

$$S - S_0 = n\left(c_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{p_0 T}{p T_0}\right)$$

$$= n\left(c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0}\right) \quad (4.31)$$

となる．ただし，モル当りの定圧比熱を c_p とし，理想気体では $c_V + R = c_p$ であることを用いた．

［問 2］ 上の計算で，（1） $(T_0,\ V_0) \to (T_0,\ V)$，（2） $(T_0,\ V) \to (T,\ V)$ の道筋で考えても答は同じであることを確かめよ．

（注意）　理想気体の c_V は体積によらない．

§4.4　エントロピー増大の原理

エントロピーは，トムソンの原理あるいはこれと同等なクラウジウスの原理から熱の授受に関係した状態量として導かれた．この量は，これによって自然界で実現できる変化とできない変化とが区別される，という非常に重要な意味をもつ．すなわち，不可逆過程では変化に関係したすべての物体のエントロピーの総和は必ず増加し，極限として考えられる可逆過程で増加は零となることが示せるから，エントロピーの総和が減少することはない．したがって，孤立系の状態 A と B でのエントロピーをくらべて，B の方が A より大きいとすると，系の状態が A から B に変ることは起こってもよいことであるが，その反対に B から A に変ることは決して起こらない．

このことを調べるために，まず，考える系が外部と熱を授受しない変化，つまり，断熱的変化で状態 1 から状態 2 に移る場合を考えよう．この場合，(4.14)，(4.21)式で常に $d'Q = 0$ であるから，変化の前後の状態のエントロピーをそれぞれ S_1，S_2 とすれば

$$S_2 - S_1 \geqq 0 \tag{4.32}$$

となる．これまでと同じように，不等号は不可逆変化の場合，等号は理想的極限として考えられる可逆変化の場合に成り立つ関係を表す．(4.32)式から，断熱系では，状態が変化したときエントロピーが減少することはない，といえるが，等号は理想的極限の場合であって現実の変化では不等号が成り立つから，つぎのようにいうことができる．

エントロピー増大の原理：　断熱系で状態変化が起こるとき，エントロピーは必ず増加する．変化が可逆的となる極限でエントロピーの増加は 0 となる．

これまで見てきたように，この原理はトムソンの原理あるいはクラウジウスの原理から導かれた．逆に，つぎに見るようにこの原理からトムソンの原

理とクラウジウスの原理が導かれるから，この原理もまた他の原理と同等である．

まず，仮に第2種永久機関があったとしてエントロピー変化を考えてみよう．機関は熱源と熱の授受をするが，熱源まで系の中に含めて考えれば断熱系である．1つのサイクルを終えたとき永久機関自身は元の状態にもどっているからエントロピーの変化はない．起こった変化は熱源が正の熱 Q を失っていることである．この変化によるエントロピー変化は熱源の温度を T として $\Delta S = -Q/T$ である．* $\Delta S < 0$ であるから，このような変化は決して起こらない．すなわち，エントロピー増大の原理が成り立てば第2種永久機関が作動することは不可能であって，トムソンの原理が正しいことがわかる．

つぎに，低温熱源から高温熱源に熱を移すだけでそれ以外には何の変化もないという過程を考えてみよう．低温熱源と高温熱源の温度をそれぞれ T_1, $T_2 (T_1 < T_2)$ とし，移す熱を $Q(>0)$ とすると，低温熱源のエントロピー変化は $-Q/T_1$, 高温熱源のエントロピー変化は Q/T_2 であるから，全系のエントロピー変化は

$$\Delta S = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) < 0 \tag{4.33}$$

となり，このような変化は決して起こらない．そこで，エントロピー増大の原理が正しければ，クラウジウスの原理も正しいことが導かれる．

§4.5　不可逆過程とエントロピー

前に議論した不可逆変化について，エントロピーの変化を調べよう．

(1)　摩　擦

摩擦の場合のように，仕事を全部熱に変え，それ以外の変化を残さないよ

*　この変化によるエントロピー変化を計算するには，この熱源が他の熱源と準静的に熱を授受する変化を考えればよい．

うな過程を考える．変化は仕事をした物体と仕事をされた物体に起こる．仕事をした物体は仕事をしただけであって，初めの状態から終りの状態へ熱の授受なしに準静的に移れるからエントロピーの変化はない．仕事をされた物体では仕事が全部熱に変り，温度が高くなっている．この変化は熱源から準静的に熱を吸収する過程によって起こせるから，エントロピーが増加していることは明らかである．

（2）　熱伝導

温度の違う 2 つの物体を接触させると，高温の物体から低温の物体に熱が移る．高温物体の温度を T_2，低温物体の温度を T_1 とすると，微小な熱 $d'Q(>0)$ が移るとき，低温物体のエントロピーは $d'Q/T_1$ だけ増加し，高温物体のエントロピーは $d'Q/T_2$ だけ減少する．全体のエントロピー変化量は

$$dS = d'Q\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{4.34}$$

となる．$T_2 > T_1$，$d'Q > 0$ だから，$\Delta S > 0$ であり，高温物体のエントロピーは減少するが，低温物体のエントロピー増加の方が大きいので全体としては増加するのである．T_1 と T_2 の差を無限に小さくする極限を考えれば $\Delta S \to 0$ となる．これが準静的変化の極限であり，このときに限ってエントロピーが 1 つの物体から他の物体へ，増加することなく移ることになる．

（3）　理想気体の自由膨張

ジュールの実験で見たように，理想気体が真空中に膨張するとき，断熱的であれば温度は変らない．そこで熱を吸収していないからエントロピーも変らない，と考えては間違いである．このときの変化は準静的でないからである．前の節で計算した理想気体のエントロピーの式を用いると，体積が V_1 から V_2 に増加して温度が変らないから

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1} > 0 \tag{4.35}$$

となる．

§4.6　孤立系の平衡条件

断熱的であってさらに外と仕事のやりとりもしない系（孤立系）では，外とエネルギーのやりとりが一切ないから内部エネルギーは一定である．このような系は，はじめに熱平衡でなくても十分時間がたつと熱平衡に達して状態が変化しなくなる．ところで，この系の内部エネルギーが一定の状態の中でエントロピーが最大のものを考えると，この状態にある系には決して変化が起こらない．なぜなら，この状態から変化したとすると必ずエントロピーが減少することになるからである．したがって，"孤立系の熱平衡状態は，内部エネルギーが一定の状態のなかでエントロピーが最大のものである"と考えられる．

［例］　外界から切り離されている 2 つの物体 A，B を互いに接触させ，これを 1 つの系と考えよう．2 つの物体の温度が違えば物体の間で熱の移動が起こるが，熱が伝わりにくければ変化はゆっくり起こり，A，B それぞれはいつもほとんど熱平衡状態にある．（しかし，系全体は熱平衡でないから，この変化は準静的でない．）このような場合，A，B の状態はそれぞれの温度 T_A，T_B で表される．A と B の体積が一定に保たれていれば，A と B の温度が dT_A，dT_B だけ変化するときの熱の出入り $d'Q_A$，$d'Q_B$ は，定積熱容量を C_A, C_B として

$$d'Q_A = C_A\,dT_A, \qquad d'Q_B = C_B\,dT_B \tag{4.36}$$

で与えられる．$d'Q_A + d'Q_B = 0$ であるから

$$C_A\,dT_A + C_B\,dT_B = 0 \tag{4.37}$$

となり，A の温度変化から B の温度変化もきまってしまうことがわかる．

さて，この系のエントロピー S は，A のエントロピー $S_A(T_A)$ と B のエントロピー $S_B(T_B)$ の和で与えられる．上でわかったように T_B は T_A できまってしまうか

ら，S は T_A だけの関数とみることができる．それでは，S が T_A によってどう変るのか調べよう．系のエントロピーの変化 dS は（4.22 a）式を用いて

$$dS = dS_A + dS_B$$
$$= \frac{C_A}{T_A}\,dT_A + \frac{C_B}{T_B}\,dT_B \tag{4.38}$$

となるが，dT_B を（4.37）式によって dT_A で表せば

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right)C_A\,dT_A \tag{4.39}$$

が得られる．もし $T_A > T_B$ ならば，$dT_A < 0$ の変化に対して $dS > 0$ である．すなわち，起こるのは高温の物体の温度が下がって低温の物体の温度が上がる変化である．この変化によって温度差は縮まり，dS/dT_A が小さくなる．温度差が零になると $dS/dT_A = 0$ であり，このとき系のエントロピー S が極大となる．$T_A = T_B$ は A と B が熱平衡となる条件であるから，系が熱平衡のとき確かにエントロピーは最大である．

§ 4.7　熱機関とエントロピー

熱機関のはたらきについての考察から状態量としてエントロピーが導かれたが，今度はこのエントロピーに注目して熱機関のはたらきを調べてみよう．熱機関が高温の熱源から熱 Q_2 を吸収するとき，熱源の温度を T_2 として熱源のエントロピーの変化は，$\varDelta S_2 = -Q_2/T_2$ となる．同じように温度 T_1 の低温の熱源は，放出される熱 Q_1 を受け取ってそのエントロピーが $\varDelta S_1 = Q_1/T_1$ だけ変る．サイクルを終えた熱機関のエントロピーは変っていないから，全体のエントロピーの変化は

$$\varDelta S = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \tag{4.40}$$

である．もちろん，（4.3）式からわかるように $\varDelta S \geqq 0$ である．

さて，高温熱源から熱を吸収するときに，それが準静的過程であれば全エントロピーの増加はなく，熱源で減少したエントロピー Q_2/T_2 の分だけ熱機

関のエントロピーが増加する．つまり，エントロピー Q_2/T_2 が熱源から熱機関へ移った，とみることができる．しかし，この熱の授受が不可逆的であれば全エントロピーが増加し，熱機関のエントロピーの増加は Q_2/T_2 より多い．これは，熱源から Q_2/T_2 のエントロピーが移ったほかに，余分なエントロピーが生れた，あるいは発生した，とみることができよう．

低温熱源との熱の授受についても事情は同じで，不可逆的であれば熱機関で減少するエントロピーは熱源のエントロピー増加より少なく，ここでもエントロピーが発生する．さらに，熱源と熱を授受するときばかりでなく，サイクルの間に摩擦や気体の自由膨張のような不可逆変化が起これば，ここでもまたエントロピーが発生する．このように不可逆変化が起こるときには，いつもエントロピーが生れ，サイクルについての合計額が（4.40）式で与えられるのである．

上で述べたように，温度 T の熱源との間で熱 Q を準静的に授受することは，エネルギー Q と一緒にエントロピー Q/T を授受することである．ところで，仕事 W が準静的に行われるときには，エネルギー W が移るがエントロピーの変化をともなわない．もちろん，熱の授受や仕事が不可逆的に行われると，このほかにエントロピーの発生があるがそれは別にして考えることにする．そうすると，エネルギーの授受が起こるときにエントロピーの授受をともなうか否かが熱と仕事の違いであるといえよう．

ここで，カルノーのサイクルを表す前章の 3-2 図 (p. 45) をもう一度見てもらいたい．エネルギーの移動を表す矢印のうち，仕事は白抜きになっており，熱は薄墨で塗ってある．熱の場合には，エネルギーの移動にエントロピーの移動がともなうのを塗りで表したつもりである．低温での矢印の方が高温とくらべて濃くなっているのも，移動するエントロピーとエネルギーの比の相違を表している．矢印の幅で表されているエネルギーの流れと，塗りで表されているエントロピーの流れを図から読みとってほしい．

熱機関の話にもどると，高温熱源から熱 Q_2 を吸収した熱機関はエネルギ

$-Q_2$ と一緒にエントロピー Q_2/T_2 を受け取ってしまう．熱機関がサイクルを完了するには，受け取ったエントロピーとサイクルの間に発生したエントロピーとを外に出してしまわないといけない．エントロピーを出すために熱の放出を行うのであるが，同じエントロピーの出入りでも，それにともなうエネルギーは温度によって差がある．低温ではエントロピーにともなうエネルギーが高温の場合より少なくてよい．そこで，エントロピーが同量だけ出入りしても，高温と低温とではエントロピーにともなうエネルギーに差があり，その差の分だけ外へ仕事として出すことができるのである．また，不可逆変化によってエントロピーの増加があると，低温の熱源に放出するエントロピーとそれにともなうエネルギーが増えて，仕事がそれだけ減ってしまう．

たとえでいえば，果物を食べたいがお金のない人が，すぐ返すからといって友人から借金して千円で 10 個の果物を買ったようなもので，手に入ったからといって全部食べるわけにはいかない．その果物が 7 個千円で売れる所（もしそんな所があれば）をさがして売れば，千円を友人に返した上で残った 3 個が食べられるのである．友人にお礼をしたり，果物がいたんだり，買い手に値切られたりして食べられる量が減ってしまうのを，熱機関が不可逆であると仕事が減るのにたとえることもできよう．

熱機関の例からわかるように，エネルギーとエントロピーの両方を考えて初めて熱と仕事との関係がはっきりする．すなわち，準静的な熱の授受ではエネルギーとエントロピーとが移り，準静的な仕事ではエネルギーだけが移る．さらに，エネルギーは不生不滅であるから移動するだけだが，エントロピーは移動をするほかに不可逆変化があると発生して増加する，という関係である．

ここで，ふつう熱の発生といわれている変化について考えておこう．これまでの議論により，これが不可逆変化によるエントロピーの増加あるいは発生を指していることは明らかであろう．そもそも，熱は仕事と並んでエネルギー移動の起こり方であり，増減の起こる状態量ではない．仕事によるエネ

ルギー増加と不可逆変化によるエントロピー増加によって，熱によるのと同じ変化が起こるのでこのような表現が生れたのだろう．しかし，熱はエネルギーとエントロピーの移動という 2 つの顔をもち状態量ではないのだから，エントロピーの増加を“熱が発生する”と表現するのは不正確である．

さて，熱を仕事に変えるという立場からみると，熱ではエネルギーと一緒にエントロピーが移ることが仕事との違いである．したがって，移るエントロピーが少ないほど熱は仕事に近く，仕事に変えやすいといえよう．ところで，熱を吸収するときに移るエネルギーとエントロピーとの比は熱源の温度に等しく，受け取るエントロピーは温度が高いほど少ないから，その熱源からの熱は仕事に変えやすいことになる．(3.16)式からわかるように，低温熱源の温度が同じならば，高温熱源の温度が高いほど熱機関の効率は高くなることがこの事情を表している．

熱はエネルギーの単位で計られるが，熱の授受は常にエネルギーの移動とエントロピーの移動の両面を備えていることを忘れてはならない．熱機関が動作するとき，高温熱源ではエネルギーを受け取るのが主眼であり，エントロピーはいわば必要悪として受け取ることになる．他方，低温熱源ではこのエントロピーとそのほかに発生したエントロピーとを捨てるのが目的となる．このとき一緒にエネルギーも捨てなければならないが，熱源の温度が低いほど少なくて済むから熱機関の効率は高くなるのである．

これまで，仕事としては圧力による体積変化にともなう力学的仕事 $d'W = -p\,dV$ を例として説明してきたが，もちろんこれ以外にもいろいろな形の仕事がある．その例のいくつかは §2.6 にあげてある．これらの仕事のどれにも共通することは，準静的な仕事であれば，内部エネルギーを変化させるがエントロピーは変化させないことである．したがって，違う形の仕事は互いに自由に変換することができる．なぜなら熱を仕事に変換するときのようにエントロピーの違いによる制約がないからである．

たとえば，理想的な発電機は力学的仕事を電気的仕事に変えることができ

るし，理想的なモーターは電気的仕事を力学的仕事に変える．このように，仕事はどのような形であっても互いに自由に変換できるから熱力学的に等価である．

§4.8　熱力学第3法則

前に§4.2で，エントロピーは定数を除いて定まり，定数は任意であると述べた．この定数は，どの状態を標準にとり，その状態のエントロピーの値を何とするかできまる．ところで，つぎに述べるネルンストの定理（あるいは熱力学第3法則）が成り立つことを考えると，絶対零度の状態を標準として，そのエントロピー値を0とするのが自然である．

> **ネルンストの定理(熱力学第3法則)：**　化学的に一様で，有限な密度の物体のエントロピーは，温度が絶対零度に近づくと，圧力，密度，集合状態によらず，一定の値に近づく．

のちに第6章に出てくる議論によれば，どんな場合にも $\partial S/\partial T > 0$ であるから，エントロピーはどんな条件下でも温度の低下とともに減少する．ネルンストの定理によれば，絶対零度に近づくと，温度以外の条件に関係なく一定値に近づくから，物体のエントロピーには，それぞれにきまった最低値が存在することがわかる．この最低値を0と定めることはまったく自然であろう．なお，このようにきめれば，エントロピーは常に正値をとる．

また，ネルンストの定理によれば，“どのような方法を使っても，有限の過程で絶対零度に到達することはできない”ことになる．絶対零度に達するには，エントロピーを最低値になるまで減らさなければならない．エントロピーを減らすには，より低い温度の物体と接触して熱を放出するしかない．それなら，もし0Kの物体が1つでもあれば，それと接触してエントロピーを放出すればよい，と考えるかもしれない．しかし，それができたとしても，接触した後の両物体のエントロピーは最低値ではないから，絶対零度にはならない．もし，ネルンストの定理が正しくなくて，圧力，密度，集合状態に

よってはエントロピーが最低値でなくても絶対零度になるというのだったら，最低値でないその値までエントロピーを減らせばよい．しかし，ネルンストの定理によれば，どんな条件下でも，エントロピーが最低値にならなければ 0 K にはならない．

ネルンストの定理から，エントロピーを他の状態変数，たとえば体積や圧力で微分した微分係数は，0 K の極限で 0 となることがわかる．この結果の意味するところはつぎの第 5 章で考察することにしよう．

問　　題

1. 一般の熱機関の効率 η は，1 サイクルの間に体系が外に対してする仕事と熱源から吸収する熱の合計（熱源に放出する熱は勘定に入れない）との比で与えられる．多数の熱源と熱の授受をするとして，熱源の温度の最高を $T_{\max}$，最低を $T_{\min}$ とすると，効率 η はつぎの不等式を満たすことを示せ．

$$\eta \leqq 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$$

（ヒント：　クラウジウスの不等式に現れる和を，Q_i が正の項の和と負の項の和に分け，前者の下限値と後者の上限値を考えよ．）

2. エントロピーが状態量であることに注意して，つぎの 2 式が成り立つことを示せ．

（a）　$$T\,dS = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

（b）　$$C_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = C_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

（注意：　第 2 章問題 4 の（c）の結果とくらべると，

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{断熱}, \qquad k_S = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = k_{断熱}$$

であることがわかる．）

3. ファン・デル・ワールス気体の内部エネルギーが

$$U = C_V T - \frac{n^2 a}{V} \qquad (C_V \text{ は定数})$$

で与えられるとする．a はファン・デル・ワールス方程式（1.21）中の定数である．この気体のエントロピーを，理想気体の例にならって計算せよ．

（注意：　理想気体と違って，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \neq 0$ である．）

4.　第2章の問題7にあったように，理想常磁性体の内部エネルギーは温度だけの関数で，$dU = C_M\,dT$ となる．C_M を温度によらない定数として，エントロピーを T，M の関数として求めよ．T_i，M_i の状態から等エントロピー変化（準静断熱変化）で M を0にしたときの温度 T_f を求めよ．

5.　ジュール‐トムソンの実験の過程で，理想気体のエントロピーはモル当りどれだけ変化するか．ただし，上流，下流での圧力を p_1，p_2 とする．

6.　カルノーサイクルを T‐S 面上に矢印つきの線で図示せよ．各過程での熱，正味の熱・仕事と図上の面積との対応を説明せよ．

7.　放射を通さない壁で囲まれた空室の内部で熱平衡に達した電磁振動を空室放射という．空室放射のエネルギーは体積に比例し，体積当りのエネルギー（エネルギー密度）は温度だけの関数である．したがって，エネルギー密度を $e(T)$ として

$$U = V\,e(T)$$

となる．また，この放射は壁に対して圧力

$$p = \frac{1}{3}\,e(T)$$

をおよぼす．

（a）　等温で体積を変化させる可逆過程を考え，エントロピー S が示量性であることに注意して，S を T と V の関数として表せ．

（b）　$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ を用いて，S，U，p の温度依存性を求めよ．

エントロピーという言葉

“エントロピーみたいだ”というのが学生仲間で“わけのわからないこと”の形容になっているのを小説で読んだことがある．順序だてて論理を追えばそれほどわけのわからないことでもない，と思うのだが，はっきりわかった，という気持ちになりにくいのも事実であろう．その理由の一つには，この言葉自体がまったく発音記号のようなもので何の意味も担っていないことがありそうだ．そんなことをいえばエネルギーだってそうだが，日常語の中にまで入ってきてさまざまな文脈の中でくり返し使われる結果として，そこに意味が沈殿してきている．その点でエントロピーはエネルギーにかなわない．ちなみに，この本の本文では，エネルギーが 290 回，エントロピーが 208 回現れる．

“エントロピー”は，概念の形成とともにクラウジウスによって 1865 年に造られた言葉である．古典語の意味を継承して造られたものであるから，その素養があれば理解の助けになるのだろう．しかし，entropy が，ギリシャ語から ἐν(= 内へ)+ τροπή(= 変化）として造られた，と知ってもギリシャ語と無縁の者には猫に小判，馬の耳に念仏である．ところで，ヨーロッパ言語とギリシャ語の関係とは少し違うけれども，われわれが使っている漢字のふるさと，中国語ではどうなっているのだろう．

中国語では，学術用語を既製語で表したり，造語をしたりして対処しているようである．エネルギーが能，仕事が功というのは何かわかるような気がする．熱は字体が違うが日本語と同じである．焓（エンタルピー）は造語らしいがいま一つピンとこないところがある．ところで，熵（エントロピー）となると，火 → 熱 の連想と，商＝ある数を他の数で割ったもの，から $d'Q/T$ を表しているなと見当がつく．発音は商と同じらしいから，この言葉を見たり口にしたりするたびに $d'Q/T$ を頭の隅ででも意識するとすれば，エントロピーを符牒のようにくり返すのとはだいぶん違いがありそうである．

熱力学のエントロピーを表すのに，熵はぴったりである．しかし，第 8 章に説明があるようにエントロピーがもっと広い意義をもつようになっていることを考えると，今度はその概念の一部だけに焦点が合っていることがマイナスに作用しかねない．学術的な言葉を適切に移植するのはむずかしいことのようだ．

5　熱力学関数

仕事をする能力を表す量は，断熱系では内部エネルギー，一定の温度の環境と熱の授受をする系の場合には自由エネルギーである．前章でエントロピーが導入されて熱力学的状態を表すための状態量が全部そろい，状態量変化の間の関係が熱力学恒等式で表される．この恒等式から，内部エネルギー，自由エネルギー，エンタルピーなどは，それぞれ適当な変数の関数として表されているとき，系の熱力学的性質を完全に表す特性関数となることがわかる．種々の状態量が特性関数の微分係数で表されるので，状態量の微分係数の間にマクスウェルの関係式が成り立つ．また，一定の温度，圧力の環境中で，仕事源としての有効性はエクセルギーで表される．

§5.1　自由エネルギー

熱力学第1法則によれば，状態が変化する間に系が外にする仕事を w とし*，外から受け取る熱を Q とすると，内部エネルギーの変化 ΔU は

$$\Delta U = Q - w \tag{5.1}$$

である．この式からわかるように，もし変化が断熱的に起これば ($Q = 0$)，系が外に対してする仕事は系の内部エネルギーの減少量に等しい．

---

*　前の3つの章では，外力が系に対してする仕事を W とした．§5.1～§5.5の w は符号が違うことに注意．

$$w = -\Delta U \tag{5.2}$$

もともと，エネルギーとは“仕事をする能力”のことであり，断熱的変化であれば内部エネルギーは確かに仕事をする能力を表すといってよい．しかし，熱の出入りがあるときには内部エネルギーの変化は仕事と熱の両方に関係するから，内部エネルギーをそのまま仕事をする能力と考えるわけにいかない．それでは，熱の出入りがある場合に仕事をする能力は何で表されるだろうか．

系が一定の温度の環境と熱のやりとりをしながら変化する場合を考えよう．環境の温度を T_e とし，系は初めと終りには環境と等温になるが変化の途中では等温でなくてもよいとしよう．系の内部エネルギーが初めに U_1 で終りに U_2 になったとすると，(5.1) 式によって

$$w = Q - (U_2 - U_1) \tag{5.3}$$

である．また，系のエントロピーが初めに S_1 で終りに S_2 になったとすれば，系と環境のエントロピーの合計は時間とともに増加するから

$$S_2 - S_1 \geqq \frac{Q}{T_e} \tag{5.4}$$

となる．(5.3) 式から Q を求めて (5.4) 式に代入すれば

$$w \leqq -(U_2 - U_1) + T_e(S_2 - S_1) \tag{5.5 a}$$

$$w \leqq -(U_2 - T_e S_2) + (U_1 - T_e S_1) \tag{5.5 b}$$

を得る．(5.5 b) 式の右辺は

$$F = U - TS \tag{5.6}$$

という量の初めと終りでの値 F_1 と F_2 とで表せるから

$$w \leqq -(F_2 - F_1) \tag{5.7}$$

となる．

(5.7) 式からわかるように，外への仕事 w の上限は F の減少量に等しい．仕事が最大になるのは変化が可逆的な場合であって，不可逆的であるとこれより減ってしまう．このことから，一定の温度の環境のもとで変化が起こる

ときには，F が仕事をする能力を表すのにふさわしい量であることがわかる．F は内部エネルギー U から TS を差し引いたもので，一定温度の環境で変化が起こる場合に，U のうち仕事として自由に使える部分と考えられる量である．そこで，この量は**ヘルムホルツの自由エネルギー**とよばれる．

不可逆変化であると外への仕事が減ってしまうのはなぜだろうか．系のエントロピーが S_1 から S_2 に変るために，系は環境と熱のやりとりをしなければいけない．ところで，もし不可逆な変化があるとエントロピーの生成が起こるから，環境から受け取るエントロピーは少なくてよいことになる．したがって，環境から受け取る熱が減る分だけ外への仕事も減ってしまうのである．実際，(5.4) 式から

$$Q \leqq T_e(S_2 - S_1) \tag{5.8}$$

であり，環境から受け取る熱 Q も可逆変化の場合に最大となることがわかる．

§5.2　熱力学恒等式

系がある平衡状態からそれにごく近い平衡状態へわずかに変化する間に外から受け取る熱 $d'Q$ と外にする仕事 $d'w$ の差は内部エネルギーの変化 dU に等しく，状態変化によってきまった量であるが，$d'Q$ と $d'w$ のそれぞれは変化の起こり方によって違う．温度 T_e の環境と熱のやりとりをする場合，エントロピーの変化が dS であれば

$$dS \geqq \frac{d'Q}{T_e} \tag{5.9 a}$$

$$dU = d'Q - d'w \tag{5.9 b}$$

であるから

$$d'Q \leqq T_e\, dS \tag{5.10 a}$$

$$d'w \leqq T_e\, dS - dU \tag{5.10 b}$$

となり，$d'Q$ と $d'w$ とは差がきまっているだけでなく，その値にはそれぞれ

状態量の差によってきまる上限がある．この上限の値になるのは準静的変化の極限である．準静的変化の極限では，系の温度 T が環境の温度 T_e に等しくなければならないから，このときの熱を $(d'Q)_r$，仕事を $(d'w)_r$ で表せば

$$(d'Q)_r = T\,dS \tag{5.11 a}$$

$$(d'w)_r = T\,dS - dU \tag{5.11 b}$$

である．この場合には，熱も仕事も終りの状態と初めの状態の内部エネルギーの差 dU とエントロピーの差 dS とできまってしまう．つまり，微小変化を考える場合に，それが準静的変化であれば熱も仕事も状態変化によってきまった値となるのである．

等方的で一様な物質であれば，準静的な仕事は系の圧力を p，体積を V として

$$(d'w)_r = p\,dV \tag{5.12}$$

で与えられるから，状態量 U, S, V の微分 dU, dS, dV の間にはつぎの関係が成り立つ．

$$dU = T\,dS - p\,dV \tag{5.13}$$

関係式（5.13）を**熱力学恒等式**という．

ところで，あるきまった量の等方的で一様な物質の状態は，2つの状態量の値を指定すればきまってしまうから，それ以外の状態量はこの状態量の関数として表せることになる．このようにどの状態であるかを特定するために用いる状態量を，独立の状態変数とよぶことにしよう．そこで，状態量 S と V とを独立の状態変数として用いることにすれば，他の状態量，たとえば U は S と V の関数として表せる．

$$U = U(S, V) \tag{5.14}$$

S, Vがそれぞれ dS, dV だけ違う状態を考えれば，内部エネルギーの違い dU は

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \tag{5.15}$$

で与えられる．(5.13) 式と見くらべれば

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad (5.16\ \mathrm{a})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \qquad (5.16\ \mathrm{b})$$

が得られる．

これらの関係は，力学で保存力をポテンシャルで表す式とよく似ている．ポテンシャル Φ は位置の関数で，位置を直交座標 (x, y, z) で表すと，$\Phi(x, y, z)$ の x, y, z についての微分係数は

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_{yz} = -F_x \qquad (5.17\ \mathrm{a})$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right)_{xz} = -F_y \qquad (5.17\ \mathrm{b})$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right)_{xy} = -F_z \qquad (5.17\ \mathrm{c})$$

のように，それぞれ保存力 $\boldsymbol{F}$ の x, y, z 成分 F_x, F_y, F_z を与える．もし他の力がこの力とつり合っていなければ，静止していた物体は力の方向に動き出す．ところで，(5.16) 式によれば，U の S に関する微分係数が T を与え，V に関する微分係数が p を与える．系の温度 T は他の物体とつり合っていなければ S を変化させる（熱の移動を起こす）原因となる量であり，圧力 p の差は V を変化させる原因としてはたらく．

さて，(5.16) 式に出てきた S に関する微分や，S を一定に保つ微分の意味を少しくわしく考えてみよう．V が同じで S が dS だけ違う状態の間で，ある状態量 J がどれだけ違うかというと，dJ は $(\partial J/\partial S)_V\, dS$ で与えられる．この状態の間を系が準静的変化で移ったとすると，系の温度を T として，$T\,dS$ に等しい熱 $(d'Q)_r$ が加わる．したがって

$$dS = \frac{(d'Q)_r}{T} \qquad (5.18\ \mathrm{a})$$

$$dJ = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial J}{\partial S}\right)_V (d'Q)_r \tag{5.18 b}$$

となり，$[T^{-1}(\partial J/\partial S)_V]$ は系が体積を一定に保ちながら準静的に変化したときの熱量による J の変化率を与えることがわかる．

また，S が同じで V が違う状態の間を準静的に変化したと考えれば

$$dS = \frac{(d'Q)_r}{T} = 0 \tag{5.19}$$

であるから，この変化は準静的断熱変化（あるいは等エントロピー変化）である．したがって，$(\partial J/\partial V)_S$ は準静断熱的に膨張または収縮したときの，体積変化に対する状態量 J の変化率を与える．たとえば，状態量 J として圧力 p を考えると，$-V(\partial p/\partial V)_S$ は（準静）断熱体積弾性率 k_S である．

§5.3 熱力学関数

(5.16) 式が示しているように体積 V とエントロピー S とを独立の状態変数として使うときには，内部エネルギー U が S と V の関数として求められていれば他の状態量もわかる．同じように圧力 p とエントロピー S とを独立の状態変数とするときには，内部エネルギーの代りに**エンタルピー**

$$H = U + pV \tag{5.20}$$

を用いればよい．

エンタルピーの定義(5.20) 式から

$$dH = dU + p\,dV + V\,dp \tag{5.21}$$

となるが，(5.13) 式によれば $dU = T\,dS - p\,dV$ であるから

$$dH = T\,dS + V\,dp \tag{5.22}$$

となる．そこで，H を S と p の関数として表したとすると，(5.16) 式を導いたのと同じようにして

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \tag{5.23 a}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \qquad (5.23\ \mathrm{b})$$

が得られる．(5.22) 式において (準静) 定圧変化を考えれば，$dp = 0$ であるから $dH = (d'Q)_r$ であり，定圧熱容量 C_p は

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad (5.24)$$

と表すことができる．すべての変化が圧力一定で準静的に起こるときには，エンタルピーの変化量が熱に等しくなるので，この場合に限ってエンタルピーを“物体に含まれる熱”とみなすことができる．そこで，エンタルピーのことを熱関数とよぶこともある．

U から H に移るとき，pV を加えたので U の全微分 dU の $-p\,dV$ が消えて dH には $V\,dp$ が残り，S と p とを独立の状態変数として使うときに都合のよい形になった．同じように U から TS を差し引いたヘルムホルツの自由エネルギー(5.6) 式の全微分を求めると

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT = -S\,dT - p\,dV \qquad (5.25)$$

が得られる．これは T と V とを独立の状態変数とするときに便利な形であり，$F = F(T, V)$ とすると

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad (5.26\ \mathrm{a})$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \qquad (5.26\ \mathrm{b})$$

のように表せる．

H から TS を差し引いた量

$$G = H - TS = U + pV - TS = F + pV \qquad (5.27)$$

を定義すれば

$$dG = dH - T\,dS - S\,dT = -S\,dT + V\,dp \qquad (5.28)$$

となり，T と p とを独立の状態変数と考えれば

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad (5.29\ \mathrm{a})$$

$$V=\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \tag{5.29 b}$$

が得られる．G は**ギブズの自由エネルギー**とよばれる．

上に説明したように，U，H，F，G のどれかがそれぞれに対して適当な独立変数の関数として求められれば，他の状態量はそれから導かれるから，系の性質はすべてわかることになる．そこで，適当な変数の関数として表されている $U(S,V)$，$H(S,p)$，$F(T,V)$，$G(T,p)$ を，それぞれその変数の組に対する**熱力学特性関数**あるいは**熱力学関数**という．

もし，これらが適当な変数の関数として表されていないと微分をしても簡単な量にはならない．たとえば，U が T と V の関数として求められている場合，

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ &= -p+T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\end{aligned} \tag{5.30}$$

である．このような場合に，$U(T,V)$ から独立変数 T と V に対する熱力学関数 $F(T,V)$ を求めることはできないであろうか．F を求めるには U から TS を差し引けばよいのであり，$C_V=(\partial U/\partial T)_V$ だから（4.22 a）式によって $(\partial U/\partial T)_V/T$ を T で積分すれば S を求めることができそうである．ところで

$$S=\int_{T_0}^{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\frac{dT}{T}+S(T_0,V) \tag{5.31}$$

となるから S の T 依存性はきまるが，$S(T_0,V)$ があるので S の V 依存性は $U(T,V)$ だけからはきまらない．なぜなら S の V 依存性は（5.30）式から導けそうだが，右辺の p が T,V にどのように依存するか $U(T,V)$ だけからではきまらないからである．したがって，$S(T,V)$ あるいは $F(T,V)$ を求めるには，$U(T,V)$ のほかに $p(T,V)$，つまり状態方程式もわかっていな

いといけないことになる．

逆に，T と V に対する特性関数 $F(T, V)$ がわかっているときには，$S = -(\partial F/\partial T)_V$ であるから，$U = F + TS$ を用いれば

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right]_V \tag{5.32}$$

のように U が T と V の関数として求められる．さらに，$S = -(\partial F/\partial T)_V$ から T を S と V の関数として表して (5.32) 式に代入すれば，独立変数 S と V の特性関数 $U(S, V)$ が求められる．$U(S, V)$ や $F(T, V)$ と $U(T, V)$ とは同じようにみえるかもしれないが，一方は特性関数であり他方はそうでないから，それらがもっている情報の量には大いに違いがある．

(5.32)式とまったく同じようにして

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_p \tag{5.33}$$

を導くことができる．(5.32) と (5.33) 式を**ギブズ-ヘルムホルツの方程式**という．

(5.20) や (5.27) 式で行った手続きからわかるように，独立変数の選び方を変えると，それに対する特性関数を得るには，pV や TS を足したり引いたりして変換しないといけない．このような変換を**ルジャンドル変換**という．

これまでに出てきた特性関数はすべてエネルギーの次元をもつ量で，互いにルジャンドル変換で移り変るものばかりであったが，このほかにも独立変数の選び方に応じてそれぞれの特性関数が考えられる．たとえば，(5.13)式を書きかえると

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \tag{5.34}$$

となるから，S を独立変数 U と V の特性関数と考えることができる．すなわち，$S = S(U, V)$ として

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \tag{5.35 a}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} \tag{5.35 b}$$

である.

§5.4　マクスウェルの関係式

前の節で，独立変数以外の状態量が，特性関数の独立変数に関する微分係数で表せることを学んだ．このことから，状態量の微分係数の間に重要な関係式が成り立つことがわかる.

一般に，多変数関数 $f(x, y, \cdots)$ を 2 つの違う変数で微分するとき，微分係数の値は関数が特異である点を除いて微分の順序によらない．たとえば

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \tag{5.36}$$

である．ここで，$\partial^2 f/\partial x \partial y$ は $\partial(\partial f/\partial x)/\partial y$，つまり，まず f を x で微分し，そのあと y で微分したものを表す.* この関係を特性関数の微分係数に対して応用すると，(5.16 a) と (5.16 b) 式から

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \tag{5.37}$$

(5.23 a) と (5.23 b) 式から

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \tag{5.38}$$

(5.27 a) と (5.27 b) 式から

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{5.39}$$

(5.29 a) と (5.29 b) 式から

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{5.40}$$

---

*　$\partial^2 f/\partial x \partial y = \partial(\partial f/\partial y)/\partial x$ と約束する表示法もあるが，本書では上記の表示法を用いることにする.

の4関係式が得られる．これらの式を**マクスウェルの関係式**という．

これらの式の左辺には，S が関数または微分する変数として含まれている．(5.18 a) 式からわかるように，S の変化 dS は準静的に変化するときの熱から求められる．したがって，左辺の量を測定するには，準静的に変化するときの熱量を計る必要があり，他の量にくらべると測定しにくい．ところで，これらの式の右辺は，p, V, T の変化率であって測定しやすい量である．(5.37) と (5.38) 式の右辺には，S が一定に保たれる変数として含まれているが，(5.19) 式でわかるように，この微分係数の値は準静断熱変化で測定できる．このように，マクスウェルの関係式は，右辺の量の測定から左辺の量を求めるのに使われる．また，そればかりでなく，他の関係式を導くのに大変役に立つ．

［例1］　エネルギーの方程式

内部エネルギーは，(2.11)式からわかるように，定積熱容量を温度で積分して求めることができる．しかし，それできめられるのは，体積が一定のとき温度にどう依存するかだけである．体積によってどのように変るかは，状態方程式とマクスウェルの関係式を用いて求めることができる．

まず，S を T と V の関数と考えると

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \tag{5.41}$$

であるから，これを (5.13) 式の $dU = T\,dS - p\,dV$ に代入すると

$$dU = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_T dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right]dV \tag{5.42}$$

となる．したがって

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \tag{5.43}$$

であるが，マクスウェルの関係式の1つ (5.39) 式を使うと

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{5.44}$$

が得られる．この式の右辺は，状態方程式 $p = p(T, V)$ がわかっていれば計算でき

るので，この式を V で積分すれば，内部エネルギーが V にどう依存するかが求められる．そこで，(5.44) 式を**エネルギーの方程式**という．

理想気体の状態方程式は $p = nRT/V$ と表せるから，(5.44) 式の右辺は 0 である．理想気体の内部エネルギーが体積には関係しないで温度だけできまるのは，理想気体の状態方程式と熱力学第 2 法則から導かれることである．（マクスウェルの関係式は (5.13) 式の関係から導かれたものであり，この関係は，熱力学第 2 法則によって状態量エントロピーが存在することに基づいている．）

［例 2］ 定圧熱容量と定積熱容量の差

定圧熱容量 C_p は $T(\partial S/\partial T)_p$，定積熱容量 C_V は $T(\partial S/\partial T)_V$ で与えられる．S を T と p で表せば

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \tag{5.45}$$

である．p を T と V の関数と考えると，$dp = (\partial p/\partial T)_V\, dT + (\partial p/\partial V)_T\, dV$ となるから，これを (5.45) 式に代入すれば

$$dS = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV \tag{5.46}$$

が得られる．(5.46) 式により

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{5.47}$$

であり，マクスウェルの関係式 (5.40) 式を使えば

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{5.48}$$

となる．第 6 章でわかるように，右辺の量は必ず正であり，定圧熱容量は定積熱容量より大きい．また，理想気体の場合には，状態方程式から右辺が $pV/T = nR$ になることがすぐわかる．

§5.5 有効な仕事

§5.1 で議論したように，系が一定の温度の環境と熱のやりとりをしながら変化する場合，系がする仕事 w はヘルムホルツの自由エネルギーの変化

量 $\varDelta F$ と

$$w \leqq -\varDelta F \tag{5.49}$$

で表される関係があり，ヘルムホルツの自由エネルギー F は内部エネルギーのうち仕事として自由に使えるエネルギーと解釈できる量である．

ところで，系が一定の温度の環境と熱のやりとりをするほか，さらに環境が一定の圧力 p_{e} を系におよぼしている場合を考えてみよう．ふつう，われわれが問題にする状況としては，系が大気の中にあって変化が大気圧のもとで起こることが多いから，このような場合を考えることは有用である．このとき，系がする仕事のうち，圧力 p_{e} のもとで体積が $\varDelta V$ だけ変化するための仕事 $p_{\mathrm{e}}\varDelta V$ は環境と系の間でやりとりされるだけである．したがって，系が環境外のものに対してする仕事は $w - p_{\mathrm{e}}\varDelta V$ となる．このような仕事を**有効な仕事**とよび，w_{e} で表すことにしよう．

(5.7) 式を用いると

$$w_{\mathrm{e}} = w - p_{\mathrm{e}}\varDelta V \leqq -\varDelta F - p_{\mathrm{e}}\varDelta V \tag{5.50}$$

が得られるが，$F + pV = G$ であり，いま考えている状況では p が一定で p_{e} に等しいことに注意すれば，(5.50)式の最右辺は $\varDelta G$ で表せることがわかるであろう．したがって

$$w_{\mathrm{e}} \leqq -\varDelta G \tag{5.51}$$

となり，有効な仕事の上限がギブズの自由エネルギー G の減少量に等しいことがわかる．(5.7) 式の場合と同じように，有効な仕事が最大になるのは変化が可逆的の場合であって，不可逆的であるとこれより減ってしまう．

ここで有効な仕事として考えるのは，体積変化にともなって環境に対してする力学的仕事

$$d'w = p_{\mathrm{e}}\, dV \tag{5.52}$$

を除いたものなら何でもよい．たとえば，体積が変化する際に環境の圧力以外の力に対してする仕事や，体積変化以外のいろいろな形の仕事である．その例のいくつかは§2.6 にあげてある．

§5.6　エクセルギー

エネルギーは，元来“仕事をする能力”を表す言葉であるが，一定温度の環境と等しい温度をもつ系ではヘルムホルツの自由エネルギーが仕事をする能力を表すと考えられるし，一定の温度・圧力の環境のなかで環境と等しい温度・圧力をもつ系が有効な仕事をする能力はギブズの自由エネルギーで与えられる．

ところで，もっと一般的な場合として，一定の温度・圧力の環境の中にあって環境と熱平衡になっていない系を考えると，この系の仕事源としての能力は，つぎに説明するエクセルギーという量で表される．

系が環境と熱平衡にあれば系に変化は起こらないし，その変化を利用して系と環境以外の物体に対して仕事をすることもない．ところで，もし系の温度が環境より高ければ，系から熱をとり環境に熱を与えるサイクルで外に仕事をすることができるし，逆に系の温度が環境より低ければ，環境を高温の熱源として系に熱を放出するサイクルによって有効な仕事ができる．また，系の圧力が環境と異なれば，その圧力差で環境以外の物体を動かして外に仕事をすることができるのである．

系が環境と熱平衡になっていないとき，熱平衡になるまでにどれだけ有効な仕事ができるか，によってその系の仕事源としての能力が表せるだろう．この有効な仕事の量は，変化が可逆のときに最大となり，変化が不可逆であるとそれだけ減ることになるから，最大のときの有効な仕事で能力が表せるとしてよい．この有効な仕事は，逆変化のために必要な仕事，すなわち環境と熱平衡にある系を，熱平衡でない状態まで可逆的に変化させるために環境以外から加えてやらなければならない仕事に等しい．この仕事量を**エクセルギー**という．

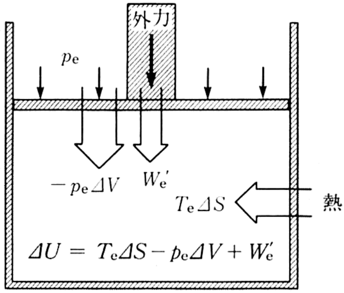
これまでに述べたことからわかるように，エクセルギーは系の性質だけでなく，系と環境との関係できまる量である．たとえば，極帯の海にある氷山はその環境とほぼ熱平衡にあるからエクセルギーは0である．しかし，この

氷山をそのまま温帯の海にひいてもってくれば，これを仕事源として利用できるのであり，エクセルギーは0でなくなる．このように，エクセルギーは，これまで考えてきた熱力学的な状態量とは異質の量であるが，エネルギー利用の観点から有用なものである．

これまでに学んだ熱力学の関係式を用いてエクセルギーを求めよう．可逆的な変化で系にされる仕事は

$$(d'W)_r = dU - T\,dS \tag{5.53}$$

で与えられる．この式で，右辺の第2項は系が可逆的に受け取る熱を表しているが，系が熱を授受するのは温度 T_e の環境との間であり，可逆的であるためには系の温度が環境の温度に等しくなっていなければいけない．したがって第2項の T は T_e に等しい．また，



5-1図　エクセルギー

体積の変化を dV とすると，圧力 p_e の環境が系に対して $(-p_e\,dV)$ の仕事をするから，環境以外からの仕事 $(d'W_e)_r$ は

$$\begin{aligned}(d'W_e)_r &= (d'W)_r - (-p_e\,dV)\\ &= dU - T_e\,dS + p_e\,dV\end{aligned} \tag{5.54}$$

となる．

温度 T_e，圧力 p_e のときの系の内部エネルギー，エントロピー，体積をそれぞれ U_0，S_0，V_0 とし，それらが温度 T，圧力 p のときには U，S，V になるとする．(5.54)式を積分すれば，変化を起こすために必要な外からの仕事が得られる．この仕事を Ex で表すと

$$Ex(T,p) = U - U_0 - T_e(S - S_0) + p_e(V - V_0) \tag{5.55}$$

である．前に説明したように，この仕事は系が環境と熱平衡になるまでに利

用できる有効な仕事の最大値に等しく，これがエクセルギーにほかならない．

つぎの章の議論で明らかになるように，エクセルギーは系が環境と熱平衡にある場合にのみ0であり，それ以外のときには必ず正である．環境と熱平衡にある系を熱平衡でない状態にするためには外から正の仕事をしてやることが必要であり，また，環境と熱平衡でない系を利用すれば，(正の)有効な仕事を取り出すことができるのである．

エクセルギーは不可逆変化があると減少する．いま，ある系Aがエクセルギーをもっていたとし，これを利用した有効な仕事で，別の系Bを環境と熱平衡の状態から非平衡の状態に変えることを考えてみよう．系Aが環境と熱平衡になるまでに最大の有効な仕事を取り出すことができたとし，これを可逆的に系Bの状態を変えるのに使ったとすれば，系Bのエクセルギーは系Aがもっていたエクセルギーに等しくなる．しかし，変化が不可逆的であると系Aが熱平衡になるまでの有効な仕事は系Aのエクセルギーより小さくなるし，系Bが不可逆的に変化すれば，系Bのエクセルギーは系Aのする有効な仕事より小さくなる．したがって，不可逆的変化がどこかで起こると，系Bの得るエクセルギーは，系Aがもっていたエクセルギーより減少することになる．

エネルギーは保存量，すなわち，総計が変らない量であるから，“エネルギーを消費する”というような言い方はあまり正確でなく，それで表現したいことがらは“エクセルギーを消費する”といえば的確に表せるであろう．“エネルギーの節約”ということも，エクセルギーを無駄にしない，つまり，仕事源として利用できる温度差や圧力差を無駄にしてエクセルギーを減少させてしまわないようにすることだ，と考えればよくわかる．エクセルギーの減少は不可逆変化が原因であり，そのときにはエントロピーが増加するのだから，“エントロピーをむやみに増加させないようにする”といっても同じであるが，“エクセルギーを節約する”という方が仕事源としての有効性と直接に結びついた表現になる．

§5.7 粒子数が変化する系

これまで考えた系は一定数の粒子からできている系であったが，粒子数が変る系を考える必要のある場合がある．たとえば，流体を入れた容器のうちのきまった部分の中にある流体に注目すると，容器の他の部分との間で粒子の出入りがあるから粒子の数が変化する．また，粒子が出入りしなくても，化学反応が起これば反応に関係する化学成分の分子数が変化する．

このような場合に，粒子数の変化にともなって系のエネルギーはどのように変化するだろうか．まず，粒子が1種類である場合を考えよう．流体の内部エネルギー U は，粒子数一定のときにはエントロピー S と体積 V を状態変数とする熱力学特性関数であったが，粒子数 N も変る場合にはこれも変数に加えて $U(S, V, N)$ と考える．すると，(5.16 a)，(5.16 b) 式で表される関係は

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{VN} \tag{5.56 a}$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{SN} \tag{5.56 b}$$

となる．もう1つの微分係数 $\left(\dfrac{\partial U}{\partial N}\right)_{SV}$ は，S と V を一定に保って粒子を出入りさせるときのエネルギーの変化を表す量であり，**化学ポテンシャル**とよばれる．

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{SV} \tag{5.57}$$

化学ポテンシャル μ は T や p と同じように強度性の状態量である．

上の3つの関係を用いれば，

$$dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN \tag{5.58}$$

を得る．これは，拡張された熱力学恒等式である．dU からルジャンドル変換によって dH, dF, dG の表式を求めると容易にわかるように，化学ポテンシャル μ は

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{Sp} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{TV} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{Tp} \tag{5.59}$$

と表すこともできる．また，(5.58) 式から

$$\mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{UV} \tag{5.60}$$

である．

［問］ (5.59)，(5.60) 式を確かめよ．

熱力学第1，第2法則と (5.58) 式からわかるように，系に準静的にされる仕事は

$$(d'W)_r = dU - T\,dS = -p\,dV + \mu\,dN \tag{5.61}$$

と表せるから，粒子を出入りさせるとき系にされる仕事は $\mu\,dN$ で与えられることがわかる．

［例］ 理想気体の化学ポテンシャル

ギブズの自由エネルギーから求めよう．理想気体の定圧モル比熱 c_p が温度によらず一定であるとすると，n モルのエンタルピーは (5.24) 式によって

$$H = n\{c_p(T - T_0) + h_0\} \tag{5.62}$$

であり，エントロピーは (4.31) 式によって

$$S = n\left(c_p \ln\frac{T}{T_0} - R\ln\frac{p}{p_0} + s_0\right) \tag{5.63}$$

である．ただし，h_0，s_0 は標準状態 (T_0，p_0) のときのモルあたりのエンタルピーとエントロピーである．したがって，ギブズの自由エネルギーは

$$\begin{aligned} G &= H - TS \\ &= n\left[c_p\left(T - T_0 - T\ln\frac{T}{T_0}\right) + RT\ln\frac{p}{p_0} - (T - T_0)s_0\right] + G_0 \end{aligned} \tag{5.64 a}$$

$$G_0 = n(h_0 - T_0 s_0) \tag{5.64 b}$$

となる．ここで，G_0 は標準状態のときのギブズの自由エネルギーである．モル数 n はアボガドロ数(モル分子数)を N_A として $n = N/N_A$ と表せる．この関係を用いて (5.64 a) 式を N で微分すれば

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{Tp}$$
$$= \frac{1}{N_A}\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{Tp}$$
$$= \frac{1}{N_A}\left[c_p\left(T - T_0 - T\ln\frac{T}{T_0}\right) + RT\ln\frac{p}{p_0} - (T - T_0)s_0\right] + \mu_0 \tag{5.65 a}$$

$$\mu_0 = \left(\frac{\partial G_0}{\partial N}\right)_{Tp}$$
$$= \frac{h_0 - T_0 s_0}{N_A} \tag{5.65 b}$$

を得る．

粒子の種類が 2 つ以上の場合には，違う種類の粒子に対してそれぞれ化学ポテンシャルを考えることになる．粒子が m 種類あるとして，i 番目の種類（$i = 1, 2, \cdots, m$）の粒子に対する化学ポテンシャルは

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{SVN'} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{SpN'}$$
$$= \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{TVN'} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{TpN'}$$
$$= -T\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{UVN'} \tag{5.66}$$

で与えられる．偏微分係数は，i 番目以外の種類の粒子数を一定に保って求めたもので，それを添字 N' で表している．

熱力学恒等式は

$$dU = T\,dS - p\,dV + \sum_i \mu_i\,dN_i \tag{5.67}$$

となり，i 番目の種類の粒子を準静的に出入りさせるとき系にされる仕事は $\mu_i\,dN_i$ である．

問　　題

1． つぎの２式を証明せよ．

（a）　$\left(\dfrac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\dfrac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$

（b）　$\left(\dfrac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -\,T\left(\dfrac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$

2． 理想気体の定積モル比熱 c_V が温度によらない定数であるとして，n モルの理想気体についてつぎの問に答えよ．

（a）　$(\partial S/\partial T)_V$ と $(\partial S/\partial V)_T$ を計算して，$S(T, V)$ を求めよ．

（b）　熱力学特性関数 $F(T, V)$，$G(T, p)$，$U(S, V)$，$H(S, p)$ を求めよ．

3． 前問で求めた理想気体のヘルムホルツの自由エネルギー $F(n, T, V)$ から，$n = N/N_A$（N_A はアボガドロ数）に注意して，化学ポテンシャル $\mu(n, V, T)$ を求めよ．μ が強度性の変数 n/V と T の関数となることを確かめよ．

4． 希薄な気体に対しては，ビリアル展開を１次までとって，状態方程式をつぎのように表すことができる．

$$p = \frac{nRT}{V}\left[1 + \frac{n}{V}B(T)\right]$$

熱容量も理想気体の場合の値に補正項を加えたつぎの形になる．

$$C_V = (C_V)_{\text{理想}} - \frac{n^2R}{V}\,Y(T)$$

（a）　マクスウェルの関係式によれば，$Y(T)$ と $B(T)$ は無関係でない．その関係を求めよ．

（b）　C_p を求めよ．

5． 1-1 表と 1-2 表にある数値を用いて，１気圧，20 °Cにおける水の（$c_p - c_V$）の値を求め，c_p の値と比較せよ．

6． 10 万トンの氷山（純水の凝固したもので，温度は $-$ 10 °Cとする）を 20 °Cの温帯へ運んできたとする．この氷山がもつエクセルギーを kW 時の単位で表せ．た

だし，氷の $c_p \approx 2.05$ J/g K，水の $c_p \approx 4.19$ J/g K，融解の潜熱 $L \approx 334$ J/g とし，氷と水の体積の違いは無視してよいとする．

7. 気体のジュール‐トムソン係数 μ_{JT} は，圧力差 Δp と温度変化 ΔT の比例係数としてつぎのように定義される．

$$\mu_{\mathrm{JT}} = \lim_{\Delta p \to 0} \frac{\Delta T}{\Delta p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

μ_{JT} を状態方程式 $V = V(p, T)$ と C_p を用いて表せ．ファン・デル・ワールス気体の μ_{JT} を求め，ジュール‐トムソン効果で冷却が起こる条件を求めよ．(C_p は必ず正であり，$(\partial V/\partial T)_p > 0$ とする．)

8. 理想常磁性体の内部エネルギーが温度だけの関数であることを示せ．

9. ネルンストの定理により，絶対零度に近づくと気体の体積膨張率と熱圧力係数 $(\partial p/\partial T)_V$ は 0 になることを示せ．

10. あるゴムひもを一定の長さ L に保つための張力 σ と温度 T との関係が $\sigma = AT + B$ で与えられるとする．A，B は L によってきまる正の定数である．このゴムひもについて，以下のことを示せ．

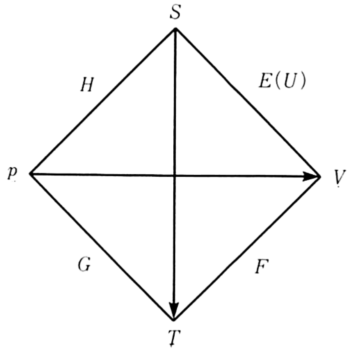
(a) 定長比熱は温度だけの関数である．

(b) 温度を一定にして引き伸ばすとエントロピーが減少する．

(c) 定長比熱が必ず正であるので，等エントロピー変化では引き伸ばすと温度が上がる．

熱力学の四辺形

独立の状態変数に対する熱力学特性関数と，偏微分で導かれる状態量を微分係数で表すときの符号とは，熱力学特性関数を使うときに一番基本となるものである．ところが，これがなかなかの難物で，記憶が不確かなためにしばしば迷ってしまうのは誰でも同じらしい．それが証拠に，これを覚えるための工夫として，熱力学の四辺形というのがある．その１つ，ボルンの図式は５‐２図のようなものである．これを覚えるには，まず縦に上から下へ‘**Sun** → **Tree**’と矢印を書き，つぎにこの矢印と交わるように左から右へ，‘**Peak** → **Valley**’の矢印を書く．矢印の端を頂点とする四辺形をかいて，各辺を時計回りに $\boldsymbol{E}$(Uの代り)，$\boldsymbol{F}$，$\boldsymbol{G}$，$\boldsymbol{H}$ と名づける．これがずれては大変だが，Sun とPeak の間が **H**eaven である．記憶術は人によって癖のあるものだから，自分の流儀を編み出すのもよかろう．Valley とTree の間が **F**ield だと思ってもいいし，Peak と Tree の間に **G**lacier がある風景を想像してもいいだろう．こうしてかいた四辺形の各辺の量がその両端の変数に対する熱力学特性関数で，偏微分で得られる量が矢印の他端にある．矢印をたどるとき順方向なら＋，逆方向ならーをつければいい．



5‐2図　熱力学の四辺形

特性関数(変数)	微　分　係　数	
$U(S,V)$	$\left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$,	$\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$
$F(T,V)$	$\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$,	$\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$
$G(T,p)$	$\left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$,	$\left(\dfrac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$
$H(S,p)$	$\left(\dfrac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$,	$\left(\dfrac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$

6　平衡条件と熱力学不等式

第4章において，エントロピー増大の原理に基づき，孤立系が熱平衡になるのは，系のエントロピーが最大になるときであることを知った．このことを出発点として，熱源と接触している系が熱平衡になるのは，第5章に現れた自由エネルギーが最小になるときであることを学ぶ．この熱平衡条件は，いわば積分型の条件であって，これから微分型の条件として，熱平衡では，系の内部や系と熱源との間で温度•圧力•化学ポテンシャルのような熱力学的‘力’がつり合う（等しくなる）ことが導かれる．また，エクセルギーが常に正であることと，状態量の微分係数に関して熱力学不等式が成り立つことが導かれる．これらの不等式は熱平衡が安定であることを表す．

§6.1　可能な変化と不可能な変化

第4章で見たように，断熱系（外界との間で熱の出入りのない系）では，変化があれば必ずエントロピーが増加する．言いかえれば，断熱系ではエントロピーが増加するような変化は起こるが，エントロピーが減少するような変化は決して起こらない．このことは熱力学第2法則から導かれる重要な結論の一つであった．

それでは，系と外界との間に熱が出入りする場合に，起こりうる変化と決して起こらない変化とはどのような量で判別できるだろうか．系に熱の出入りがあるときにも，系と熱のやりとりをする相手まで一緒にして考えれば，

全体は断熱系と考えることができるから，全体のエントロピーが増加する変化しか起こらない．

外界の温度が一定である場合を考えることにしよう．系がある状態1（内部エネルギー U_1，エントロピー S_1）から別の状態2（内部エネルギー U_2，エントロピー S_2)になる間に外界から受け取る仕事を W，熱を Q とすれば，熱力学第1法則によって $U_2 - U_1 = W + Q$ である．系のエントロピーの変化は $S_2 - S_1$ であり，外界の温度を T_e とすると，外界のエントロピーの変化は $-Q/T_e = -(U_2 - U_1 - W)/T_e$ であるから

$$S_2 - S_1 - \frac{U_2 - U_1 - W}{T_e} > 0 \tag{6.1}$$

でなければいけない．$T_e > 0$ に注意して書きかえると

$$(U_2 - T_eS_2) - (U_1 - T_eS_1) < W \tag{6.2}$$

となる．この式からいろいろの条件のもとで，それぞれ適当な熱力学関数の増減によって，可能な変化と不可能な変化とが区別できることがわかる．

まず，系の温度が外界と等しい温度に保たれている場合を考える．系の温度が T_e であれば，(6.2)式左辺に出てくる $U - T_eS$ は系のヘルムホルツの自由エネルギーにほかならない．したがって，状態1と2のヘルムホルツの自由エネルギーを F_1，F_2 として

$$F_2 - F_1 < W \tag{6.3}$$

この式から，系のヘルムホルツの自由エネルギーの変化より多くの仕事が外からされなければ変化は起こらないことがわかる．外からの仕事がどのようにされるかは条件によってさまざまである．2つの場合について考えてみよう．

（1） 系と外界との間で仕事のやりとりがない場合

系にされる仕事が体積変化にともなう仕事だけであれば，体積一定のときには仕事のやりとりがなくなる．また，粒子数一定ならば粒子数変化にとも

なう仕事もない．このときは（6.3）式で $W=0$ であるから

$$F_2 < F_1 \tag{6.4}$$

すなわち，変化が起こるとヘルムホルツの自由エネルギーは減少する．したがって，上の条件が満たされている場合，つまり，等温・等積で変化するときには，ヘルムホルツの自由エネルギーが増加する変化は起こらない．

（2）　圧力が一定で粒子数が不変の場合

外界が系に一定の圧力をおよぼしているとき，系の体積を $V_2 - V_1$ だけ変化させるための仕事は，圧力を p_e として

$$W = -p_e(V_2 - V_1) \tag{6.5}$$

で与えられる．(6.2)式に代入して整理すれば

$$U_2 - T_eS_2 + p_eV_2 < U_1 - T_eS_1 + p_eV_1 \tag{6.6}$$

となる．すなわち，変化が起こるとギブズの自由エネルギー $G = U - TS + pV$ が減少する．

つぎに，もう少し一般的な場合を考えてみよう．系は一定の環境の中にあって，環境とエネルギーや粒子をやりとりしながら変化する．この際，系の温度，圧力，化学ポテンシャルは環境の温度，圧力，化学ポテンシャルと必ずしも等しくないとする．前と同じように，環境が系にする仕事を W として(6.2)式が式り立つ．環境の温度，圧力，i 番目の種類の粒子に対する化学ポテンシャルを T_e，p_e，μ_{ie} として

$$W = -p_e(V_2 - V_1) + \sum_i \mu_{ie}(N_{i2} - N_{i1}) \tag{6.7}$$

と表せるから，

$$U_2 - T_eS_2 + p_eV_2 - \sum_i \mu_{ie}N_{i2} < U_1 - T_eS_1 + p_eV_1 - \sum_i \mu_{ie}N_{i1} \tag{6.8}$$

である．すなわち，系が変化すると $U - T_eS + p_eV - \sum_i \mu_{ie}N_i$ という量が減少する．

§6.2 熱平衡の条件（孤立系）

前に§4.5で説明したように，孤立系，すなわち外界とエネルギーのやりとりが一切なく内部エネルギーが一定の系では，エントロピーが最大の状態が平衡状態である．孤立系のように熱の出入りのない系では，変化が起こると必ずエントロピーが増加するから，系が熱平衡でなかったとすると系の状態は熱平衡に近づくように変化してエントロピーが増加していく．変化したあげくにエントロピーが最も大きい状態になればもはや変化は起こらず，系はいつまでもこの状態を続ける．この状態が熱平衡状態にほかならない．

ところで，上の説明では熱平衡でない状態でのエントロピーを考えたが，これには少し説明を補足することが必要であろう．元来，エントロピーは系が一つの平衡状態から別の平衡状態へと可逆的に変化するときの熱とそのときの温度とからきまる量であり，熱平衡状態に対して定義された状態量であった．しかし，熱平衡でない状態でも系を適当な部分系に分けて考えると，部分系の内部ではほとんど熱平衡の状態であるが，部分系同士が熱平衡でないので系全体としてみると熱平衡でない，という場合がある．このような場合に各部分は熱平衡とみることができるから，そのエントロピーの値はきまっている．このとき，全系のエントロピーは，各部分のエントロピーの和で表せるのである．

系の状態が内部エネルギー U，体積 V，粒子数 N のほかに状態を表す変数 $x, y, \cdots$ で区別されるとすると，孤立系では U, V, N は一定であるから，エントロピーは $x, y, \cdots$ の関数である．変数 $x, y, \cdots$ としては，たとえばあとで出てくる例のように系が2つの部分A, Bに分かれているときのAの内部エネルギー U_A，体積 V_A，粒子数 N_A とか，固体であれば系の長さやねじれの角度などを念頭においておけばよかろう．このような場合，系のエントロピーが最大となるような x，y，$\cdots$ で表される状態がこの系の平衡状態となる．すなわち，孤立系の平衡状態は

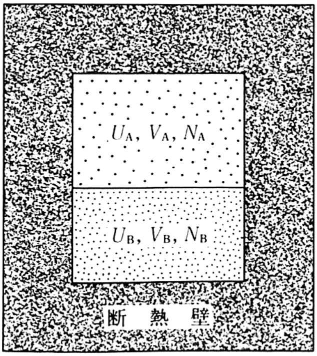
$$S(x, y, \cdots) = 最大 \tag{6.9}$$

の条件できまる．

［例］ 系が2つの部分A，Bに分かれていて，AとBの内部エネルギーを U_A，U_B，体積を V_A，V_B，粒子数を N_A，N_B とする．孤立系であれば，全系の内部エネルギー，体積，粒子数

$$U_A + U_B = U, \qquad V_A + V_B = V,$$
$$N_A + N_B = N \qquad (6.10)$$

は一定であるから，2つの部分の変数のうちの一方だけが独立の変数である．A，Bのエントロピーをそれぞれ $S_A(U_A, V_A, N_A)$，$S_B(U_B, V_B, N_B)$ とすれば，系のエントロピーは



6-1図 2つの部分系の平衡（孤立系の場合）

$$S = S_A(U_A, V_A, N_A) + S_B(U_B, V_B, N_B) \qquad (6.11)$$

となる．

独立の変数を U_A, V_A, N_A とすると，S が極大となるための条件は $\partial S/\partial U_A = 0$，$\partial S/\partial V_A = 0$，$\partial S/\partial N_A = 0$ であるから*，$U_B = U - U_A$，$V_B = V - V_A$，$N_B = N - N_A$ に注意して

$$\frac{\partial S}{\partial U_A} = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} - \frac{\partial S_B}{\partial U_B} = 0 \qquad (6.12\,a)$$

$$\frac{\partial S}{\partial V_A} = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} - \frac{\partial S_B}{\partial V_B} = 0 \qquad (6.12\,b)$$

$$\frac{\partial S}{\partial N_A} = \frac{\partial S_A}{\partial N_A} - \frac{\partial S_B}{\partial N_B} = 0 \qquad (6.12\,c)$$

を得る．粒子数も状態変数であるときの熱力学恒等式

$$T\,dS = dU + p\,dV - \mu\,dN \qquad (6.13)$$

を使うと，$\partial S/\partial U = 1/T$，$\partial S/\partial V = p/T$，$\partial S/\partial N = -\mu/T$ となるから(6.12 a)～(6.12 c) 式の条件はそれぞれ

---

* 独立の変数が明らかな場合，偏微分係数の添え字を省略する．

$$\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} \tag{6.14 a}$$

$$\frac{p_A}{T_A} = \frac{p_B}{T_B} \tag{6.14 b}$$

$$\frac{\mu_A}{T_A} = \frac{\mu_B}{T_B} \tag{6.14 c}$$

となる．

これらの式から系が熱平衡になるのは

$$T_A = T_B \tag{6.15 a}$$

$$p_A = p_B \tag{6.15 b}$$

$$\mu_A = \mu_B \tag{6.15 c}$$

の場合であることがわかる．すなわち，2つの部分系の温度，圧力，化学ポテンシャルが等しくなるように内部エネルギー，体積，粒子が分配されたときに熱平衡になるのである．

上の例で，系を2つの部分系に分けて考えるとき，その分け方には何の制約もない．熱平衡状態ではどんな分け方をしても各部分の温度，圧力，化学ポテンシャルが等しいのだから，系の温度，圧力，化学ポテンシャルは内部で一様になっていることがわかる．

§6.3　平衡の条件（等温の場合）

つぎに，系が一定温度の熱浴と接していて，系の温度が一定に保たれている場合の熱平衡条件を考えよう．

（1）　系と外界との間で仕事のやりとりがない場合

(6.4) 式で表されているように，外界からの仕事がない場合には，変化が起こると系のヘルムホルツの自由エネルギーは減少していく．ヘルムホルツの自由エネルギーが最小の状態に達すると，もうその状態から変化すること

はない．なぜならばヘルムホルツの自由エネルギーが増加するような変化は決して起こらないからである．したがって，熱平衡状態は，ヘルムホルツの自由エネルギーが最小の状態である．

系の状態を表す変数として，温度 T，体積 V，粒子数 N，その他の変数 x，y，… を選ぶと，変数のうち温度 T は常に熱浴の温度 T_e に等しい．さらに，体積と粒子数は一定（V_0, N_0 とする）であるから，ヘルムホルツの自由エネルギーは，その他の変数 $x, y, \cdots$ の関数である．熱平衡状態での値を x_0, y_0，… とすると

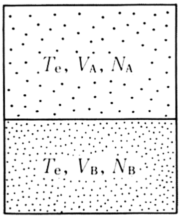
$$F(T_e, V_0, N_0, x_0, y_0, \cdots) \leqq F(T_e, V_0, N_0, x, y, \cdots) \qquad (6.16)$$

である．あるいは，等温・等積の閉じた系の平衡条件は，$T = T_e$，$V = V_0$，$N = N_0$ のもとで

$$F(x, y, \cdots) = 最小 \qquad (6.17)$$

と表すこともできる．

［例］　前節の例と同じように，系が2つの部分A，Bに分かれていて，全体が温度 T_e の熱浴と接触している場合を考えよう．熱平衡では，$T_A = T_B = T_e$ である．全系の体積 $V(= V_A + V_B)$ と粒子数 $N(= N_A + N_B)$ は一定である．A，Bのヘルムホルツの自由エネルギーを $F(T_A, V_A, N_A)$，　$F(T_B, V_B, N_B)$ とすれば，全系のヘルムホルツの自由エネルギーは V_A，N_A を独立の変数として



6-2図　2つの部分系の平衡（定温の場合）

$$F(T_A, V_A, N_A) = F_A(T_e, V_A, N_A) + F_B(T_e, V - V_A, N - N_A) \qquad (6.18)$$

と表せる．F が極小となるための条件は

$$\frac{\partial F}{\partial V_A} = \frac{\partial F_A}{\partial V_A} - \frac{\partial F_B}{\partial V_B} = 0 \qquad (6.19\,a)$$

$$\frac{\partial F}{\partial N_A} = \frac{\partial F_A}{\partial N_A} - \frac{\partial F_B}{\partial N_B} = 0 \qquad (6.19\text{ b})$$

である．これらの条件はつぎのように書き直すことができる．

$$\frac{\partial F_A}{\partial V_A} = \frac{\partial F_B}{\partial V_B} \qquad \therefore \quad p_A = p_B \qquad (6.20\text{ a})$$

$$\frac{\partial F_A}{\partial N_A} = \frac{\partial F_B}{\partial N_B} \qquad \therefore \quad \mu_A = \mu_B \qquad (6.20\text{ b})$$

前節の例と全く同じように，熱平衡状態では2つの部分系の温度，圧力，化学ポテンシャルが等しくなる．

（2）　圧力が一定の場合

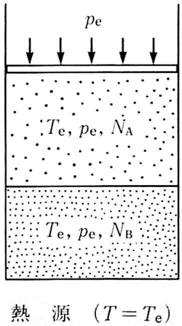
等温・定圧の場合には (6.6) 式のように，変化が起こるとギブズの自由エネルギーが減少する．したがって，ギブズの自由エネルギーが最小の状態になれば，もはや変化が起こることはない．この状態が熱平衡状態にほかならない．状態を表す変数を温度 T，圧力 p，粒子数 N，その他の変数 $x, y, \cdots$ とすると，温度と圧力は外界の温度 T_e，圧力 p_e に等しく粒子数は一定 (N_0) であるから，系の状態は変数 $x, y, \cdots$ で表される．熱平衡状態での値を $x_0, y_0, \cdots$ とすれば

$$G(T_e, p_e, N_0, x_0, y_0, \cdots) \leqq G(T_e, p_e, N_0, x, y, \cdots) \quad (6.21)$$

である．言いかえると，等温・定圧で粒子が出入りしない系の平衡条件は，$T = T_e$, $p = p_e$, $N = N_0$ として

$$G(x, y \cdots) = \text{最小} \qquad (6.22)$$

となる．



6－3図　2つの部分系の平衡（定温・定圧の場合）

［問］　2つの部分系A，Bから成る系が，温度 T_e，圧力 p_e の環境の中にあるとき，部分系A，Bが熱平衡状態で満たす条件を(6.

18)～(6.20) 式にならって求めよ．(6 - 3 図参照)　[答：　(6.15 c)式と同じ]

§6.4　一定環境中の系

一定の温度，圧力，化学ポテンシャルの環境の中にある系に対しては(6.8)式が成り立つから，平衡状態は $U - T_eS + p_eV - \sum_i \mu_{ie}N_i$ が最小の状態である．したがって，平衡状態の内部エネルギー，エントロピー，体積，粒子数を U_0, S_0, V_0, N_{i0} とすれば，

$$U_0 - T_eS_0 + p_eV_0 - \sum_i \mu_{ie}N_{i0} \leqq U - T_eS + p_eV - \sum_i \mu_{ie}N_i \tag{6.23}$$

である．等号は平衡状態に対して成立する．このことから，平衡でない状態に対しては

$$U - U_0 - T_e(S - S_0) + p_e(V - V_0) - \sum_i \mu_{ie}(N_i - N_{i0}) > 0 \tag{6.24}$$

となることがわかる．

ところで，この式の左辺を前の章の (5.55) 式とくらべると $-\sum_i \mu_{ie}(N_i - N_{i0})$ を除いて一致する．系の粒子数が変らない場合 ($N_i = N_{i0}$) を考えれば，(6.24)式の左辺は平衡でない状態のエクセルギーに等しい．したがって，環境と熱平衡でない状態のエクセルギーは必ず正であることがわかる．

また，系の粒子数が変化する場合を考えると，環境が系に対してする仕事に $\sum_i \mu_{ie}(N_i + N_{i0})$ が加わるので，この場合には (6.24) 式の左辺がエクセルギーを与えることになり，やはりエクセルギーは必ず正である．

このことを別の言い方で表せば，環境と熱平衡にある系の状態を変えるためには，環境の外から余分の（正の）仕事をしなければいけないし，余分の仕事をしてやらない限り変化しないような状態が熱平衡状態である，ということになる．

［問］　系の粒子数も変化する場合のエクセルギーが，(6.24)式の左辺で与えられることを示せ．

§6.5　熱力学不等式（I）

前節の不等式(6.24)で，状態量の平衡状態からのはずれ $U - U_0, S - S_0$, … を $\delta U, \delta S$, … で表すことにすれば

$$\delta U > T_e \delta S - p_e \delta V + \mu_e \delta N \tag{6.25}$$

となる．ただし，粒子が1種類だけの場合を考えることにして，N と μ の添字を落とした．この不等式の意味をもう少しくわしく調べることにしよう．

系の内部エネルギー U を S, V, N を変数として表したとすれば

$$\delta U = U(S_0 + \delta S, V_0 + \delta V, N_0 + \delta N) - U(S_0, V_0, N_0) \tag{6.26}$$

である．ここで，S_0 は平衡状態での系のエントロピーである．(6.26)式の右辺をテイラー展開すると*

$$\begin{aligned}\delta U = & \frac{\partial U}{\partial S}\delta S + \frac{\partial U}{\partial V}\delta V + \frac{\partial U}{\partial N}\delta N \\ & + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)(\delta S)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\delta^2 U}{\partial V^2}\right)(\delta V)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial N^2}\right)(\delta N)^2 \\ & + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N}\delta V \delta N + \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial S}\delta N \delta S \\ & + \cdots \end{aligned} \tag{6.27}$$

と表せる．偏微分係数はいずれも (S_0, V_0, N_0) での値を表す．

(6.27) 式を (6.25) 式に代入したとき，$\delta S, \delta V, \delta N$ の値が何であっても不等式が成り立つためには (6.25) 式で $\delta S, \delta V, \delta N$ の係数が等しくなければいけない．したがって

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T = T_e \tag{6.28 a}$$

$$-\frac{\partial U}{\partial V} = p = p_e \tag{6.28 b}$$

$$\frac{\partial U}{\partial N} = \mu = \mu_e \tag{6.28 c}$$

が得られる．この条件は (6.15 a) ～ (6.15 c) 式で部分系の一方を系，他方

---

*　付録 A.3 参照.

を環境と考えたものと同じで，系は環境と温度，圧力，化学ポテンシャルが等しいときに熱平衡になることを表している．

(6.28 a) ～ (6.28 c)式が成り立てば，残るのは2次以上の項となり，不等号が成り立つためには $\delta S, \delta V, \delta N$ について2次の項が正値2次式とならなければいけない．そのためには

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} > 0 \tag{6.29 a}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = -\frac{\partial p}{\partial V} > 0 \tag{6.29 b}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial N^2} = \frac{\partial \mu}{\partial N} > 0 \tag{6.29 c}$$

のほかに

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right) > \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 \tag{6.30 a}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)\left(\frac{\partial^2 U}{\partial N^2}\right) > \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N}\right)^2 \tag{6.30 b}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial N^2}\right)\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right) > \left(\frac{\partial^2 U}{\partial N \partial S}\right)^2 \tag{6.30 c}$$

および

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial S} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N} & \frac{\partial^2 U}{\partial N^2} \end{vmatrix} > 0 \tag{6.31}$$

の条件が成り立つことが必要である．これらの不等式を**熱力学不等式**という．

これら不等式の意味を考えてみよう．簡単のため，N は一定で S と V だけが独立変数であるとしよう．この場合に問題になる不等式は (6.29 a), (6.29 b), (6.30 a) 式である．

(6.29 a) 式で $(\partial T/\partial S)_V = 1/(\partial S/\partial T)_V$ であるから

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V > 0 \tag{6.32}$$

すなわち，定積熱容量はどのような物質でも必ず正であることがわかる．また，(6.29 b) 式から断熱体積弾性率 k_S とその逆数である断熱圧縮率 κ_S とが正であることもわかる．

$$k_S = \kappa_S{}^{-1} = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S > 0 \tag{6.33}$$

(6.30 a) 式は，つぎのように書くことができる．

$$\frac{T}{C_V}\frac{k_S}{V} > \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2 \tag{6.34}$$

この右辺の微分係数は，断熱膨張するときの体積変化に対する温度変化率である．

また，(6.30 a) 式は

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V > 0 \tag{6.35}$$

と書くことができるが，この不等式はつぎのように2通りに書き直せる．

$$\begin{aligned}
&-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\left\{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V\right\}\\
&\qquad = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\left\{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p\right\}\\
&\qquad = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p > 0
\end{aligned} \tag{6.36 a}$$

$$\begin{aligned}
&-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left\{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V\right\}\\
&\qquad = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left\{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right\}\\
&\qquad = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0
\end{aligned} \tag{6.36 b}$$

なお，(6.35) 式から (6.36a)，(6.36b) 式の1行目へ移るときに付録の［公式 I］を，2行目へ移るときには［公式 II］を，3行目へ移るときには［公式 III］を用いた．

(6.36 a) と (6.29 b) 式から $(\partial T/\partial S)_p > 0$, (6.36 b) と (6.29 a) 式から $-(\partial p/\partial V)_T > 0$ が導かれる．したがって，定圧熱容量 C_p, 等温体積弾性率 k_T および等温圧縮率 κ_T は，いずれも正であることがわかる．

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p > 0 \tag{6.37 a}$$

$$k_T = {\kappa_T}^{-1} = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0 \tag{6.37 b}$$

§6.6　熱力学不等式 (II)

(6.37 a) と (6.37 b) 式は別の方法でも得られる．それは，これまでの議論では S と V とを独立の変数として扱ってきたが，T や p を独立の変数とするのである．以下ではこの方法について説明しよう．

上の熱力学不等式を導くには独立変数の平衡値からのずれ δS, δV, δN について 2 次の項が重要であった．2 次の項は (6.27) 式右辺の 2 行目から 3 行目までであるが，つぎのように書き直すことができる．ただし，見やすくするために粒子数 N は変らない場合を考えることにして，δN は零とする．

$$\begin{aligned}\delta_2 U &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V(\delta S)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S(\delta V)(\delta S)\\ &\qquad - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V(\delta S)(\delta V) - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S(\delta V)^2\\ &= \frac{1}{2}(\delta T)(\delta S) - \frac{1}{2}(\delta p)(\delta V) + \cdots \end{aligned}\tag{6.38}$$

ここで，テイラー展開

$$\delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \delta V + \cdots$$

と，

$$\delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \delta V + \cdots$$

を使った．(6.38)式で省略した部分は微小量について 3 次以上である．また，

もし粒子数が変るとすると，(6.38) 式の右辺に $(1/2)(\delta\mu)(\delta N)$ が加わる.

(6.38) 式で T と V とを独立変数に選ぶことにして，テイラー展開の式

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \delta V + \cdots$$

$$\delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \delta V + \cdots$$

およびマクスウェルの関係式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

を使うと，δT と δV について2次まで正確な式として

$$\delta_2 U = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (\delta T)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\delta V)^2 \tag{6.39}$$

が得られる．ここで微分係数は平衡状態での値である．前と同じように，(6.25) 式が成り立つためにはどのような $\delta T, \delta V$ に対しても $\delta_2 U > 0$ でなければいけない．したがって

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V > 0 \tag{6.40 a}$$

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0 \tag{6.40 b}$$

が導かれる.

(6.40 a) 式は (6.29 a) 式と同じで，定積熱容量が正であることを表している．(6.40 b) 式は (6.37 b) 式と同じであり，等温体積弾性率 k_T，あるいはその逆数である等温圧縮率 κ_T が正であることを示す.

$$k_T = {\kappa_T}^{-1} = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0 \tag{6.41}$$

独立変数を S から T に変えることにより，(6.37 b) 式の結果が容易に得られた.

前に§2.5で理想気体の断熱変化を考えたとき，定圧熱容量 C_p が定積熱容量 C_V より大きいことを使った．この大小関係は理想気体の場合だけでなく全

く一般的に成り立つ．すなわち，(5.47) 式によると

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{6.42}$$

と表される．付録［公式 I］，［公式II］を用いて右辺を書き直せば

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ &= -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \end{aligned} \tag{6.43}$$

となり，(6.40 b)式によって右辺は正であることがわかるから，確かに $C_p > C_V$ である．

［問］ 等温圧縮率 κ_T と断熱圧縮率 κ_S とをくらべると

$$\begin{aligned} \kappa_T - \kappa_S &= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \\ &= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \end{aligned} \tag{6.44}$$

と表されることを確かめ，$\kappa_T > \kappa_S$ であることを示せ．

§6.7 平衡の安定性

前節で得られた不等式の意味を考えてみよう．それらは，平衡状態にあった系がもし何らかの原因で平衡状態からはずれた状態になったとすると，それにともなって起こる状態量の変化は，状態を熱平衡に引きもどそうとする向きに起こることを表している．

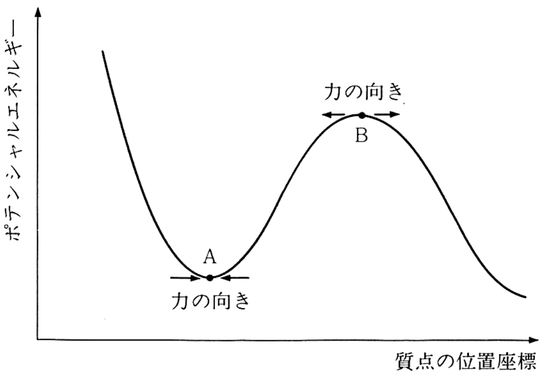
たとえば，一定の温度・圧力の環境の中にある系の体積が何らかの原因で平衡状態での体積より大きくなったとしよう．(6.40 b) 式によれば，系の圧力は減少するから環境の圧力より小さくなり，元の体積にもどす方向に変化が起こることになる．もし，(6.40 b) 式の符号が逆だったら，系の圧力は環境の圧力より大きくなって，ますます体積を増して平衡から離れて行ってしまうだろう．

また，もし系の温度が環境の温度より低くなったとすれば，環境から熱が

流れこむ．(6.32)，(6.37 a) 式からわかるように熱容量は必ず正だから，系の温度は上がる．すなわち，系は平衡の状態へもどるように変化する．

上の 2 つの例からわかるように，系が平衡からはずれるとその結果として起こる変化は，系を平衡にもどそうとする方向に起こる．これはル・シャトリエの原理とよばれるものの例である．

ル・シャトリエの原理：　一般に熱力学の対象となる系が何らかの原因で平衡からはずれると，その結果生ずる変化は原因を取り除く方向に起こる．



6-4 図　力学的な系のつり合い

この事情は，純粋に力学的な系の安定なつり合いの場合によく似ている．たとえば，ある質点のポテンシャルエネルギーが質点の位置によって 6-4 図のように変っているとしよう．質点が位置 A のようなポテンシャルエネルギーの極小点にあれば力ははたらかないから，この点はつり合いの位置である．質点の位置を少しずらすと，それがどちら側であっても A へ引きもどす向きに力がはたらくので，A から離れてしまうことはない．したがって，A のような位置は安定なつり合い点である．

また，質点が正確にポテンシャルエネルギーの極大点 B にあれば質点にはたらく力は零であるから，この点もつり合いの位置である．しかし，質点の

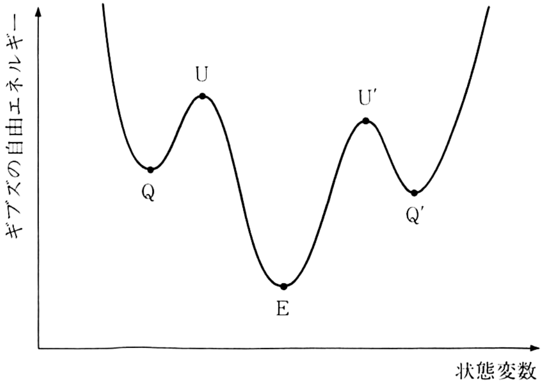
位置を少しずらすと，B から離れて行く方向に力がはたらき，質点は B からますます離れて行ってしまうから，この点でのつり合いは不安定なものである．

熱平衡状態は上の例の A 点でのつり合いとよく似ていて，つり合いから少しはずれるとつり合いの点へ引きもどそうとする変化が起こり，つり合いの点から離れて行ってしまうことはない．したがって，熱力学不等式，あるいは上に述べたル・シャトリエの原理は，熱平衡が必ず安定なつり合いであることを表している．

§6.8　準安定状態

この節では，一定の温度・圧力の環境の中にある系を考えることにしよう．この場合，熱平衡状態はギブズの自由エネルギーが最小となる状態であり，極小となることが必要条件である．§6.5 で熱力学不等式を導いたときには，状態の微小な変化に対する変り方だけを考えた．したがって，極小の条件を用いたことに相当し，最小であるかどうかは考えていない．ところで，ギブズの自由エネルギーが極小であるが最小でないような状態もある．

適当な変数を横軸として，ギブズの自由エネルギーが 6 - 5 図のように変化



6 - 5 図　熱力学的な平衡状態と準安定状態

しているとしよう．極小点 Q，E，Q′ のうち最小となるのは E 点であり，これが熱平衡状態を表す．それでは，最小でない極小点 Q や Q′ はどのような状態であろうか．もし，これが純粋に力学的な系であって，横軸・縦軸が座標とポテンシャルエネルギーを表すとすれば，極小点 Q, E, Q′ はいずれも安定な平衡点であり，これらの点に静止している状態はいつまでも変化することがない．そればかりでなく，U，U′ のような極大点も不安定ながら平衡点であって，ここに静止している限り変化は起こらない．

しかし，熱力学で考える状態では，その状態を表す変数に必ず *ゆらぎ* があり，点 Q で表される状態にあるといってもそれは変数の平均の値を示しているのであって，そこに完全に静止しているのではない．したがって，U や U′ で平衡になることはないし，Q や Q′ にいつまでもとどまってはいない．Q や Q′ の状態では，*ゆらぎ* が小さければそこから離れて行ってしまうことはないが，長い間には大きな *ゆらぎ* が生じて，Q にあった状態でも U の山を超えてしまうことが起こる．U を超えれば，E に引き寄せられてゆき，E に達して真に安定な平衡状態となる．(E から Q や Q′ へ抜け出す可能性もありそうに思えるかも知れないが，実は考える必要がないほどに小さい．)

十分に長い時間で見れば，真に安定な平衡状態は E のようなギブズの自由エネルギーの最小点だけである．しかし，Q のような状態も，U を超すような大きな *ゆらぎ* が生じるまでの間は平衡状態とよく似ている．すなわち，ゆらぎが小さい限りはQへ引きもどされて，この状態が続く．そこで，ギブズの自由エネルギーが最小でない極小の状態を**準安定状態**という．場合によっては，山を超すような大きな *ゆらぎ* が生じるまでの時間が非常に長くて，安定な平衡状態とほとんど違わないようなこともある．準安定状態の例として，水の過熱状態や水蒸気の過飽和状態などをあげることができる．

問　　題

1.　体積が一定で，温度と化学ポテンシャルが外界の温度 T_e，化学ポテンシャル μ_e に等しい系を考える．この状況において，状態 $A(U_A, S_A, N_A)$ から状態 $B(U_B, S_B, N_B)$ への変化が起こった．

（a）　熱力学第2法則により，この変化の間に外界から系に移る熱量 Q が満たすべき条件を不等式で表せ．

（b）　外界が系に対してする仕事は粒子数を変化させる仕事であることに注意して，次式を導け．

$$U_B - T_e S_B - \mu_e N_B < U_A - T_e S_A - \mu_e N_A$$

（c）　上式から，この場合の熱平衡条件がグランドポテンシャル $\Omega \equiv U - TS - \mu N$ を用いて表せることを説明せよ．

（d）　Ω が独立変数の組 (V, T, μ) に対する特性関数であることを示せ．

2.　前の問題の（c）の熱平衡条件から，体積一定の場合に導かれる熱力学不等式を書け．

3.　(6.38)式を出発点として，N は一定で T と p とを独立変数として導かれる熱力学不等式を求め，熱容量，圧縮率，体膨張率の間の関係として表せ．

4.　微分係数 $(\partial\mu/\partial N)_{S,V}$，$(\partial\mu/\partial N)_{S,p}$，$(\partial\mu/\partial N)_{T,V}$，$(\partial\mu/\partial N)_{T,p}$ はどれも正であることを示せ．

5.　つぎの不等式を証明せよ．

（a）　$\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_T > \left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_S$

（b）　$\left(\dfrac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,p} < \left(\dfrac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V}$

6.　ヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V)$ について，つぎの問に答えよ．

（a）　V を一定にしたとき，F とその導関数 $(\partial F/\partial T)_V$ の形を T の関数として定性的に図示せよ．

（b）　T を一定にしたとき，F とその導関数 $(\partial F/\partial V)_T$ の形を V の関数とし

て定性的に図示せよ．

7. あるゴムひもに一定の張力 σ を加えているときの長さ L と温度 T との関係が，C_1, C_2 を σ の正値関数として

$$L = \frac{C_1}{T + C_2}$$

で与えられるとする．

（a） 平衡状態が安定であるために，$C_1(\sigma)$ と $C_2(\sigma)$ が満たすべき条件を求めよ．

（b） エントロピーを一定に保って張力を増加すると，温度が上がることを示せ．

カルノーサイクルのカルノー

花の都パリ，凱旋門のあるド・ゴール広場から放射線状に 12 本の大通りが伸びる．有名なシャンゼリゼ通りを時計の 12 時の方向とすると，6 時のグラン・ダルメ通りの隣，7 時にカルノー通りがある．カルノーサイクルでおなじみのサディ・カルノー（1796 ～ 1832）の父，ラザール・カルノー（1753 ～ 1826）を記念して名付けられているという．ラザールは大革命の折，政治家として活躍した時期もあるが，軍政家として，近代的軍隊の組織と戦術の機動化に尽くした功績が大きく，“勝利の組織者” 大カルノーとよばれる．‘大’カルノーとよばれる理由は，この人の孫でサディの甥，第 3 共和国の第 4 代大統領となった政治家，もう 1 人のサディ・カルノー（1837 ～ 94）と区別するためであろう．

1796 年，パリに生れたサディは，幼時は父の指導を受け，1812 年から 14 年までエコール・ポリテクニク（理工科大学）で学んだ．父ラザールは，すぐれた政治家・軍事専門家であるばかりでなく，数学・力学の著書もある技術家・教養人で，革命の起伏の中，任を解かれて時間の余裕のあるときなど，自ら長男サディの教育に力を注いだという．サディは大学卒業後，技術士官となったが不遇であった．1819 年から休職を許され，物理・化学を勉強するとともに，工場や作業場を実地に見てまわり，フランスの蒸気機関が他国より遅れている状況を改善しようとした．その頃，蒸気機関を改善するための努力は，おもに機械部分の改良に向けられていた．サディはもっと根本的に蒸気機関の本質を明らかにすることを目指し，蒸気機関のモデルとしてカルノーサイクルを考え，熱源のはたらきを追求した．

1824 年に刊行された「火の動力についての考察」で，現在ではカルノーの原理として知られる，“カルノーサイクルの効率は 2 つの熱源を用いる機関中最大で，この理想的機関の効率は最高温部の温度と最低温部の温度だけできまる” ことを明らかにした．しかし，この画期的発見はすぐには注目されず，クラペイロンが注目してこれを発展させたのは 1834 年のことであった．刊行部数が少なかったせいもあろうが，当時，イギリスやドイツとくらべて，フランスの蒸気機関技術が注目されていなかったからかもしれない．しかし，1850 年にクラウジウス（ドイツ），1851 年にトムソン（イギリス）が熱力学の第 2 法則を定式化したとき，カルノーの仕事はその指針となった．熱力学におけるカルノーの業績は不滅と言っても言い過ぎではあるまい．カルノーサイクルは，カルノー通りよりもさらに永く人類の記憶に残るに違いない．

7 相平衡と化学平衡

粒子数の変化があるときの熱平衡条件を用いて，異なる相が熱平衡にある場合の状態量の間の関係や，相転移の起こり方について議論する．異なる相の熱平衡条件から，共存の条件を表す共存曲線や，曲線の勾配に関するクラペイロン - クラウジウスの関係式が導かれる．また，ギブズの相律が，共存相の数，物質成分の数，自由に変化できる状態変数の数（自由度）の間の関係を与える．

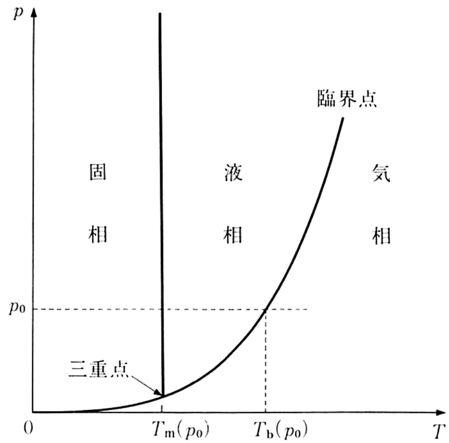
熱平衡条件のもう一つの応用は，化学反応が起こって粒子数が変化する場合である．化学反応が起こるときには，必ず異なる種類の粒子が混合しているから，混合によるエントロピーの変化を考慮することが必要になる．こうして，平衡条件から質量作用の法則が導かれる．

§7.1 相 転 移

物質の性質は温度や圧力が変るのにしたがって連続に変るだけでなく，特別な温度あるいは圧力で急に変ることがある．たとえば，水が温度によって氷 (固体)，水 (液体)，水蒸気 (気体)，と異なった形態に変ることはよく知られている．さらに，氷は，同じ固体でありながら性質の違うものが少なくとも 8 種類あり，温度と圧力によって移り変りが起こることがわかっている．このような変化を**相変化**あるいは**相転移**といい，それぞれの形を**相**とよぶ．同じ物質である水の異なった相であることを示すために，氷・水・水蒸気を

それぞれ水の**固相・液相・気相**ということもある．(固相の中での違いはⅠ〜Ⅷ相などとよんで区別する．)

7－1図は，ある温度と圧力で純粋な水が熱平衡状態にあるときにはどの相で存在するかを示す．このような図を**相図**とよぶ．それぞれの相の境界上の圧力・温度で相転移が起こる．たとえば，図の点線のように，一定の圧力（p_0）で温度を変えていけば，温度 T_m で固体 ⇄ 液体の転移（**融解，凝固**）が起こり，温度 T_b で液体 ⇄ 気体の転移（**蒸発・気化，凝結・液化**）が起こる．境界上で相の移り変りが起こるときには，2種の相が一緒に存在する（共存する）ので，境界線は**共存曲線**ともいう．



7－1図　水の相図(概念図)
臨界点：647.2 K，218.3 気圧
三重点：273.16 K，6.03×10^{-3} 気圧

液相と固相の共存曲線は**融解曲線**，気相と液相の共存曲線は**気化曲線**あるいは**蒸気圧曲線**，気相と固相の共存曲線は**昇華曲線**とよばれる．これら3曲線は1点で交わり，そこでは気相・液相・固相が共存する．純粋な水の場合，この点の圧力は $p_t = 6.03\times10^{-3}$ 気圧，温度は $T_t = 273.16$ K で，これが温度の単位 kelvin を定義する基準とされていることは前に述べたとおりである．このように，異なる3つの相が共存する点を**三重点**という．

また，注目すべきことは，液体と気体の境界には端があり，この端点以上の圧力で温度を変えていくと，不連続な変化はなく，液体的な性質から気体的な性質へと連続して移り変っていくことである．これは水だけに限ったことでなく，どの物質の液相・気相の境界でも起こることである．液相と気相

の境界の終点を**臨界点**といい，この点の温度・圧力をそれぞれ**臨界温度・臨界圧力**という．

7-1表　臨界温度と臨界圧力

物　質	T_c (K)	p_c (MPa*)
Hg	1765	160.8
H_2O	647.2	22.12
C_6H_6	562.0	4.96
C_2H_5OH	516.0	6.38
CO_2	304.1	7.386
O_2	154.58	5.043
Ar	150.8	4.94
N_2	126.2	3.39
H_2（ノーマル**）	33.2	1.314
^4He	5.19	0.227
^3He	3.33	0.119

*　1 MPa＝9.8692 atm

**　オルト水素とパラ水素の比が3：1のもの

このように熱平衡状態ではその圧力・温度によってそれぞれきまった相になることや，特別の圧力・温度で相転移が起こることは，熱力学でどのように理解できるのだろうか．前章の熱平衡条件の議論にしたがって考えてみよう．

§7.2　共存曲線

以下§7.5までは純粋な物質の相が共存する場合を考えることにする．ここで，“共存する”というのは異なった相が平衡状態として安定に共存することであって，特別な状況でだけ可能である．

A，Bの2相をそれぞれ部分系と考え，全体が一定の温度 T，圧力 p の外界の中にあるとする．分子はA，B相の間で移ることができるから，§6.3の[問]で求めたように，平衡状態では2つの相の温度・圧力が外界の温度・圧力と等しく，また，両相の化学ポテンシャル μ_A と μ_B とが等しくなければい

けない．それぞれの相の化学ポテンシャルは温度と圧力の関数であるから

$$\mu_A(T,\ p) = \mu_B(T,\ p) \tag{7.1}$$

となる．

この等式は勝手な温度・圧力では成り立たない．この等式を2つの未知数 T と p に対する方程式と考えると，2つの未知数に対して方程式が1個だから解は1つでなくパラメーターを1つ含む形になる．たとえば，p をパラメーターとして勝手にきめると，その p の値に対して方程式を満たす T がきまることになる．この T を $T(p)$ と表すと，(7.1)式は p - T 平面の曲線 $T = T(p)$ の上で成り立つ．これが2相が共存する条件を表す**共存曲線**であって， T と p とがこの曲線上の値の組になっている場合に限って2相の共存が可能となる．

さらに，3相 A, B, Cが共存するための条件は，各相の化学ポテンシャル μ_A, μ_B, μ_C が等しいことである．

$$\mu_A(T,\ p) = \mu_B(T,\ p) = \mu_C(T,\ p) \tag{7.2}$$

この関係を方程式とみると，ふつう，解 $(T,\ p)$ は1組だけである．この解が三重点 $(T_t,\ p_t)$ を与える．

与えられた条件のもとで相転移はきまった温度で起こるから，あらかじめその温度を精密に測定しておけば温度の基準となる．この目的で選ばれ，精密に温度が測定されているのが**温度定点**である．国際度量衡委員会が1968年に定めた定点とその温度を7-2表に示す．

それでは，T と p が共存曲線上の点でない場合には平衡状態でどの相になるであろうか．仮に，全粒子数 N 個のうちA相に N_A 個，B相に N_B 個あったとしてみよう．系のギブズの自由エネルギーは

$$G(N_A,\ N_B,\ T,\ p) = G_A(N_A,\ T,\ p) + G_B(N_B,\ T,\ p) \tag{7.3}$$

である．B相からA相に δN_A だけ移った状態とくらべると

$$G(N_A + \delta N_A,\ N_B - \delta N_A,\ T,\ p) - G(N_A,\ T,\ p)$$

7-2表　温度定点（1968年国際実用温度目盛）

定　　義	温度（K）
平衡水素 H_2 の三重点	13.81
平衡水素 H_2 の沸点（25/76気圧）	17.042
平衡水素 H_2 の沸点*	20.28
Neの三重点	27.102
O_2 の三重点	54.361
Arの三重点	83.798
O_2 の凝縮点*	90.188
H_2O の三重点	273.16
H_2O の沸点*	373.15
Snの凝固点*	505.1181
Znの凝固点*	692.73
Agの凝固点*	1235.08
Auの凝固点*	1337.58

*　1気圧での値

$$= \left(\frac{\partial G_A}{\partial N_A}\right)_{Tp}\delta N_A - \left(\frac{\partial G_B}{\partial N_B}\right)_{Tp}\delta N_A$$

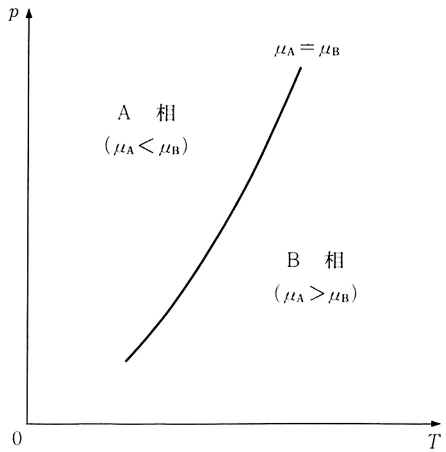
$$= [\mu_A(T, p) - \mu_B(T, p)]\delta N_A \qquad (7.4)$$

となる．共存曲線上にない場合だから μ_A と μ_B は等しくない．そこで，δN_A を $[\mu_A(T, p) - \mu_B(T, p)]$ と逆符号になるように選べばギブズの自由エネルギーは小さくなる．したがって，元の状態は平衡状態でなく，ギブズの自由エネルギーの小さくなる方向に変化が起こることになる．

つまり，$\mu_A > \mu_B$ ならば $\delta N_A < 0$，$\mu_A < \mu_B$ ならば $\delta N_A > 0$ の変化が起こり，粒子が化学ポテンシャルの高い相から低い相へ変る．化学ポテンシャルは p と T できまり，それぞれの相にある粒子数が変っても変化しないから，粒子数の変化は化学ポテンシャルの高い相がなくなるまで続き，すべての粒子が化学ポテンシャルの低い相となったときにギブズの自由エネルギーは最小の値となり，平衡状態に達する．

以上の考察からわかるように，2相の化学ポテンシャルが違うような温

度・圧力では，化学ポテンシャルの低い相が安定であり，すべての粒子がこの相になっている状態が平衡状態である．



7－2図　純粋物質の化学ポテンシャルと実現する相の関係

§7.3　潜　熱

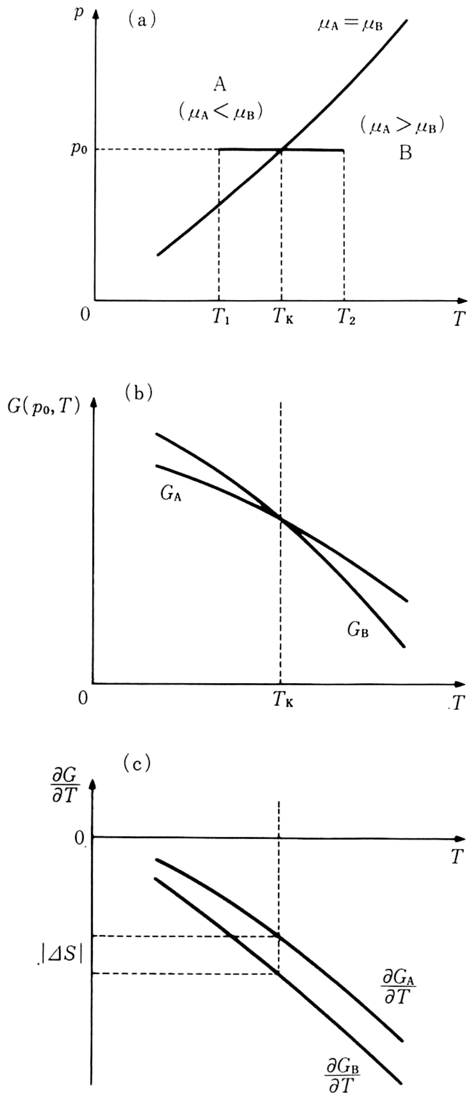
前節で説明したように，一定の T，p では2相の化学ポテンシャルの差は一定だから，粒子がA相からB相に1個移るたびに系のギブズの自由エネルギーが $\mu_B(p, T) - \mu_A(p, T)$ だけ変化する．したがって，系が全部B相になったとしたときとA相であったとしたときのギブズの自由エネルギーの差は

$$G_B(N, p, T) - G_A(N, p, T) = N[\mu_B(p, T) - \mu_A(p, T)] \quad (7.5)$$

である．

いま，7－3図（a）のように共存曲線の左ではA相が安定であり，右ではB相の方が安定であるとしよう．圧力を一定に保って共存曲線の左の温度から次第に温度を上げていく場合を考えよう．図のように圧力を p_0 として温度を T_1 から T_2 まで変えるとすると，系がすべてA相であるときのギブズの自由エネルギー G_A とB相であるときのギブズの自由エネルギー G_B の大小関係は(7.5)式によって μ_A と μ_B の大小と同じである．したがって，図（b）のように低温では G_A の方が小さく，共存曲線との交点の温度 T_K(p_0 の関数であるから以下 $T(p_0)$ で表す)で2相のギブズの自由エネルギーを表す曲線は交わり，この温度以上では G_B の方が小さくなる．

平衡状態のギブズの自由エネルギーは



7－3図

$$G(p_0,T)=\begin{cases}G_A(p_0,T), & T\leqq T(p_0)\\ G_B(p_0,T), & T\geqq T(p_0)\end{cases}\tag{7.6}$$

となり，相転移の起こる温度（相転移温度）$T(p_0)$ で別の関数に切りかわる．この温度で2つの相のギブズの自由エネルギーの値は等しくなるが，その傾きは一般に等しくない．

$$\left(\frac{\partial G_A}{\partial T}\right)_{p=p_0}\neq\left(\frac{\partial G_B}{\partial T}\right)_{p=p_0}\tag{7.7}$$

偏微分係数 $(\partial G/\partial T)_p$ は $-S$ であるから，相転移温度での2相のエントロピーは等しくないことになる．図（b）から明らかなように，低温側で安定な相の G_A の勾配の方が必ず大きいから，$S_A<S_B$ である．すなわち，相転移温度で共存する2相をくらべると，低温側の相より高温側の相の方がエントロピーが大き

い．

いま，準静的に変化を起こさせていくとすれば，$T(p_0)$ でエントロピーが $\Delta S = S_B - S_A$ だけ増加するには $T(p_0)\,\Delta S$ だけの熱を外から加えなければいけない．また，逆の変化をするときには ΔS だけエントロピーが減少するから，外に同量の熱を放出する．この熱は相転移にともなう**潜熱**にほかならない．氷が水に変るとき，あるいは水が水蒸気に変るときに潜熱があることはよく知られている．p_0 を 1 気圧 (1013×10^2 Pa) とするとき，氷が水に相転移する温度（氷点）は 273.15 K で，潜熱は 334 J/g であり，水が水蒸気に相転移する温度（沸点）は 373.15 K で，潜熱は 2260 J/g である．いくつかの物質について，相転移温度と潜熱を 7 - 3 表に示した．

7 - 3 表

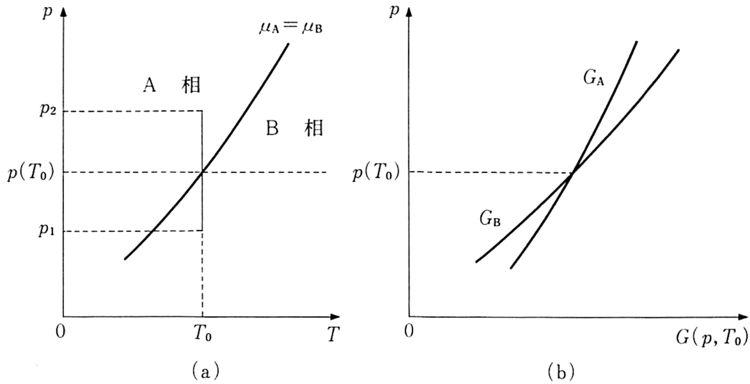
固体の融点と融解熱（圧力は 1 気圧）

物　質	融点 (°C)	融解熱 (cal/g)
タングステン	3400	46
白金	1772	24.1
鉄	1535	65
銅	1084.5	49.9
塩化ナトリウム	800.4	116
アルミニウム	660.4	95.3
鉛	327.5	5.5
氷	0	79.7
水銀	− 38.86	2.7
エチルアルコール	− 114.5	26.1
酸素	− 218.4	3.3
水素	− 259.14	13.9

液体の沸点と気化熱（圧力は 1 気圧）

物　質	沸点 (°C)	気化熱 (cal/g)
タングステン	5927	1040
シリコン	2642	
水銀	356.7	70.6
水	100	539.8
エチルアルコール	78.3	200
酸素	− 182.97	51
アルゴン	− 185.9	39
窒素	− 195.8	48.8
水素	− 252.8	107.8
ヘリウム	− 268.9	5

つぎに，温度を一定に保って圧力を変化させる場合を考えてみよう．7 - 4 図 (a) のように共存曲線は右上がりになっているとし，温度を T_0 に保って圧力を p_1 から p_2 まで増すとする．ギブズの自由エネルギー $G(p, T_0)$ は p の関数として図 (b) のようになる．この場合，圧力が低いときには $G_B < G_A$ であり，共存曲線と交わる点の圧力 $p(T_0)$ で $G_B = G_A$ となり，$p > p(T_0)$ で



7-4 図

は $G_A < G_B$ である．平衡状態のギブズの自由エネルギーの勾配は 2 つの相で異なっている．

$$\left(\frac{\partial G_A}{\partial p}\right)_{T=T_0} \neq \left(\frac{\partial G_B}{\partial p}\right)_{T=T_0} \tag{7.8}$$

偏微分係数 $(\partial G/\partial p)_T$ は体積 V であるから，B 相から A 相に移るとき

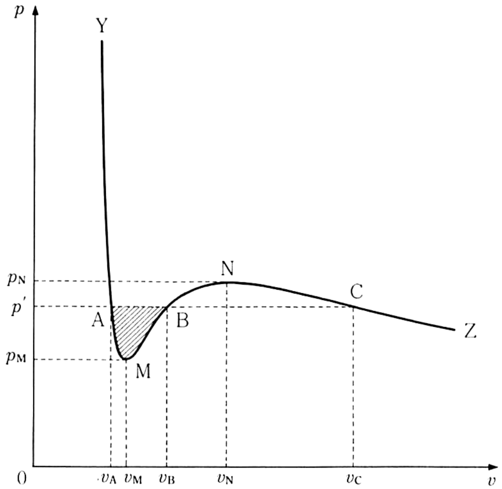
$$\Delta V = \left(\frac{\partial G_A}{\partial p}\right)_{T=T_0} - \left(\frac{\partial G_B}{\partial p}\right)_{T=T_0} \tag{7.9}$$

だけ体積の変化が起こる．ここでも低圧側の勾配の方が大きいから共存する 2 相を比べると高圧側の相の体積の方が必ず小さい．この体積変化を準静的に起こすには外から $-\Delta V \times p(T_0)$ だけ仕事をしてやらなければいけない．

上に述べたことから，圧力を一定に保つ条件の下で考えると相転移をするときエントロピーの変化があり，温度を一定に保つ条件の下で考えると相転移のときに体積の変化が起こることがわかった．ところで，相転移が起こるときには 2 相が共存し，一つの相の量が減って他の相が増加する．このとき圧力を一定に保っていれば，2 相が共存する間は温度も一定になっている．したがって，相転移を考えるときには上の 2 つの変化の仕方に違いはなく，共存曲線上のある点 (p_K, T_K) で相転移するとき，共存する 2 相の間で一方か

ら他方へ移り，エントロピー変化と体積変化とが起こることになる．

§ 7.4　等面積の規則



7－5 図

第 1 章の終りで説明したファン・デル・ワールスの状態方程式にしたがって等温曲線を描くと，温度が低いときには 7－5 図のように曲線の形が複雑になる．圧力 p をモル当りの体積 v の関数として表せば

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \qquad (7.10)$$

となる．この関数の極大値 p_N と極小値 p_M の間の圧力 p' に対しては，v の異なる 3 つの状態 A, B, C がある．このうち，B では $(\partial p/\partial v)_T > 0$ であるから，前の章の議論からわかるように，この状態は安定な状態でない．残る A と C のうち，どちらが温度 T，圧力 p' で真の平衡状態となるかは，前節までの議論によって明らかにすることができる．

状態 A と C のギブズの自由エネルギーを比較しよう．ギブズの自由エネルギーの微分は，(5.28) 式により

$$dG = -S\,dT + V\,dp \tag{7.11}$$

であるから，モル当りのギブズの自由エネルギー g は等温 $(dT=0)$ の場合の p と v の関係を用いて積分 $\int v\,dp$ で表すことができる．たとえば，7-5 図で状態 M と状態 A の g の差 $g_A - g_M$ は $\int_{p_M}^{p'} v\,dp$ であり，曲線 AM と A，M から p 軸へ下ろした 2 本の垂線と p 軸とで囲まれた図形の面積に等しい．

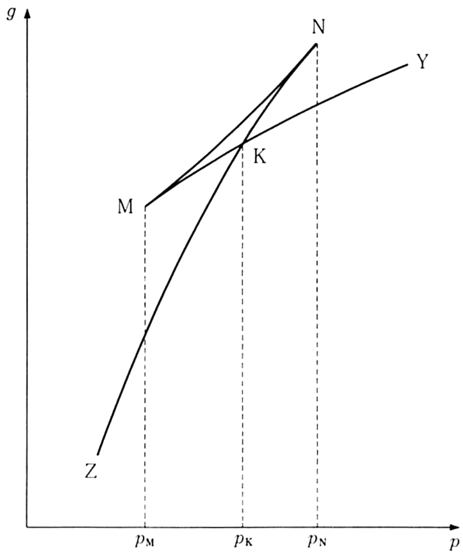
［問］ $g_B - g_A$ は 7-5 図で線分 AB と曲線 AMB で囲まれた斜線部の面積に等しいことを示し，$g_B > g_A$ であることを確かめよ．線分 BC と曲線 BNC で囲まれた面積に等しい量は何か． ［答： $g_B - g_C$］

積分 $\int v\,dp$は，積分変数を p から v に変えて計算することができる．たとえば

$$\begin{aligned} g_A - g_M &= \int_{p_M}^{p'} v\,dp \\ &= \int_{v_M}^{v_A} v\left[\frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b)^2}\right]dv \\ &= \left[-\frac{2a}{v} - RT\ln(v-b) + \frac{RTb}{v-b}\right]_{v_M}^{v_A} \end{aligned} \tag{7.12}$$

である．このようにして，等温曲線上の各点で表される状態のギブズの自由エネルギーを求めることができる．ギブズの自由エネルギーを圧力 p の関数として表すと 7-6 図のようになる．

圧力が p_M 以下または p_N 以上であれば状態は一つだけであり，これが平衡状態を表す．p_M と p_N の間では g の値が 3 つあるが，前にも注意したようにこのうちで最も高い分枝 MN 上の状態は安定な状態でない．残る 2 つの状態を表す 2 本の枝は点 K で交わり，$p < p_K$ であれば K から Z につながる分枝の g が小さく，$p > p_K$ では K から Y につながる分枝の g が小さいから，平衡状態で実現する状態は，Z ～ K と K ～ Y である．

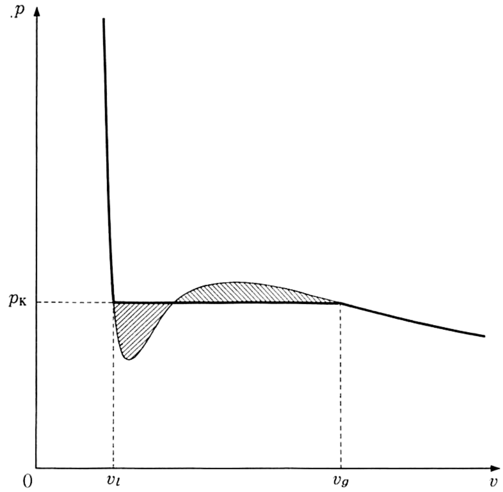


7－6図

前節の式(7.4)からわかるように，$p = p_K$ では7－5図のA，Cに相当する2つの状態の化学ポテンシャルが等しくなるから，この圧力では2つの相が共存する．このとき，$g_B - g_A = g_B - g_C$ であるから，7－5図で等温曲線と $p = p_K$ の直線とで囲まれる2つの部分の面積が等しくなる．すなわち，“温度 T で2相が共存する圧力 $p_K(T)$ は，p－V 図上で等温曲線と $p = p_K(T)$ の等圧直線とで囲まれる2つの部分の面積が等しくなるような圧力である”．これを**マクスウェルの等面積の規則**という．

以上の考察により，ファン・デル・ワールスの状態方程式から，平衡状態の等温曲線は7－7図のようになることが導かれる．$p_K(T)$ は等面積の規則できまる圧力であり，斜線の部分の面積は等しい．図の右下の方で p が小さく v が大きい状態は気体の状態である．温度を一定(T)にして圧縮していくと，次第に圧力が高くなり，$p_K(T)$ に達すると圧力は変らないで体積が減少する．これは気体の一部が液体となり，その割合が次第に増えていくからである．モル体積が v_l となれば全体が液体であり，さらに圧縮すれば圧力は急激に増加する．

このように，ファン・デル・ワールスの状態方程式は気体の状態方程式であるばかりでなく，気体・液体の相転移や液体の状態方程式まで表すことができて便利なものであるが，定量的には正確でない．



7－7 図

一定の体積の容器に一定量の物質を入れたものを考えれば，モル当りの体積 v はきまっている．ある温度で，この v が v_l と v_g の間にあれば，平衡状態では 2 相に分かれて共存する．液体と気体のモル分率をそれぞれ x，$(1-x)$ とすると，$v = xv_l + (1-x)v_g$ の関係から

$$x : (1-x) = (v_g - v) : (v - v_l) \tag{7.13}$$

となることがわかる．液体を容器一杯に封じて温度を下げると，ほとんどの場合，封じたときより v_l が小さくなるから蒸気の部分が生じ，圧力はその温度に対する $p_K(T)$ になる．

ファン・デル・ワールスの状態方程式で表される気体・液体で，臨界点はどのようにきまるだろうか．(7.10)式で表される曲線の極大点と極小点は，温度が高くなると次第に近づき，等面積の規則からきまる気相と液相の体積の違いも次第に小さくなる．温度 T_c で極大点と極小点とが一致して，曲線の変曲点となり，この温度以上では一つの圧力の値に対して一つの状態だけで，液相・気相の相転移はなくなる．したがって，この温度が臨界温度 T_c

であり，変曲点での圧力・体積が臨界圧力 p_c・臨界体積 v_c を与える．

臨界点は極大点と極小点とが一致する点なので

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=T_c} = 0 \tag{7.14}$$

であり，また，$p = p(v)$ の曲線の変曲点であるから

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \tag{7.15}$$

が成り立つ．(7.10)式と上の 2 つの条件から，ファン・デル・ワールスの状態方程式で表される気体・液体の臨界点は

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}, \qquad p_c = \frac{a}{27b^2}, \qquad v_c = 3b \tag{7.16}$$

で与えられる．

§7.5　クラペイロン - クラウジウスの式

2 相の共存曲線は，圧力 p のときの転移温度 $T(p)$，あるいは温度 T のときに転移の起こる圧力 $p(T)$ で表される．2 つの関数は互いに逆関数の関係にある．共存曲線上のある点で，接線の勾配は $p(T)$ の微分係数 dp/dT に等しい．ところで，この微分係数の値はその点で相転移するときのエントロピー変化 $\varDelta S$，体積変化 $\varDelta V$ の比で表される．

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\varDelta S}{\varDelta V} \tag{7.17}$$

この関係はつぎのようにして導くことができる．7 - 8 図のように共存曲線上に 2 点 (T_1, p_1)，(T_2, p_2) を考えると，このどちらでも 2 相のギブズの自由エネルギーは等しい．

$$G_A(T_1, p_1) = G_B(T_1, p_1) \tag{7.18 a}$$

$$G_A(T_2, p_2) = G_B(T_2, p_2) \tag{7.18 b}$$

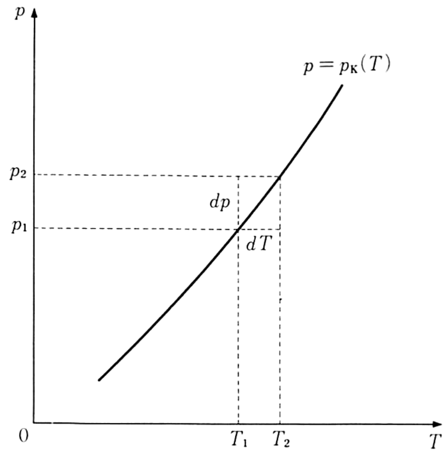
$T_2 = T_1 + dT$，$p_2 = p_1 + dp$ として，dT，dp が微小であれば，上の 2 式の各辺の差を求めて

$$-S_A\,dT + V_A\,dp$$
$$= -S_B\,dT + V_B\,dp \quad (7.19)$$

となる．これから，$\Delta S = S_B - S_A$，$\Delta V = V_B - V_A$として，(7.17) 式が得られる．

さて，前に§7.3で説明したように，エントロピーの差ΔSは潜熱Lを転移温度Tで割ったものに等しいから，(7.17)式は

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \quad (7.20)$$



7-8図

と表すことができる．この関係式を**クラペイロン-クラウジウスの式**という．

［**問**］ 0 °Cの氷の密度は0.917 g/cm³である．圧力が1気圧上がるごとに氷点はどのように変るか． ［答： $dT/dp = -7.5\times10^{-3}$ K/atm］

ここまでは，転移点で2相のギブズの自由エネルギーの大小が逆転するときに，その勾配が等しくない場合を考えた．そうであると，2つの相の間にはエントロピーや体積の差があることが導かれた．このように2相のギブズの自由エネルギーの勾配が等しくなくて，ギブズの自由エネルギーの1次の微分係数で表される状態量に飛びがあるような相転移を**1次の相転移**，あるいは**不連続相転移**という．

これとは違って転移点で2相のギブズの自由エネルギーが等しくなるとともにその微分係数も等しくなるような相転移もある．この場合，ギブズの自由エネルギーの1次の微分係数で表される状態量は，相転移しても不連続に変化することはない．このような相転移を**連続相転移**という．

強磁性体は，低温では外磁場がなくても自発的に磁化をもつ**強磁性相**であるが，温度を上げていくと自発磁化が次第に減少し，ある点で0になって，それ以上の温度では磁化が外磁場に比例する**常磁性相**に転移する．この相転移は連続相転移である．また，温度を下げていくと，多くの金属は電流がオームの法則にしたがう**常伝導相**から電圧なしで電流の流れる**超伝導相**へ連続相転移することが知られている．

連続相転移のうち，ギブズの自由エネルギーの1次の微分係数は連続で，2次の微分係数が不連続となる場合を**2次の相転移**という．このときには，相の境界線の勾配が，2次の微分係数に関係する等圧熱容量 C_p，体膨張率 α の不連続変化量 ΔC_p，$\Delta\alpha$ と体積 V（2相で共通）を用いて，次式のように表される．

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_p}{TV\Delta\alpha} \tag{7.21}$$

この式の導出は，練習問題として残しておこう．

§7.6　ギブズの相律

前節まで，純粋な物質について考えてきた．この節では混合物の場合を考えよう．混合物になると，純粋な物質にくらべて話が少し複雑になる．混合している成分は ν 種類として，そのおのおのを $\alpha,\beta,\cdots$ で区別し，それぞれ全粒子数を $N_\alpha, N_\beta, \cdots$ とする．この節では化学反応が起こらない場合を考えることにし，$N_\alpha, N_\beta, \cdots$ はどれも変化せず一定であるとする．また，混合物は n 個の相となって共存しているとしよう．一般に，相ごとに粒子の混じる割合も違っている．相を $i=1,2,\cdots,n$ で区別し，i 番目の相に含まれる $\alpha,\beta,\cdots$ の粒子数を $N_\alpha{}^{(i)}, N_\beta{}^{(i)}, \cdots$ としよう．

ある温度 T，圧力 p での平衡状態は，全系のギブズの自由エネルギーが最小となる状態である．

$$G(N_\alpha, N_\beta, \cdots, T, p)$$

$$= G^{(1)}(N_\alpha{}^{(1)}, N_\beta{}^{(1)}, \cdots, T, p) + G^{(2)}(N_\alpha{}^{(2)}, N_\beta{}^{(2)}, \cdots, T, p) + \cdots$$
$$= 最小 \tag{7.22}$$

粒子 α を i 相から j 相へ $\delta N_\alpha{}^{(j)}$ 個だけ移したとすると，ギブズの自由エネルギーの変化は

$$\delta G = -\frac{\partial G^{(i)}}{\partial N_\alpha{}^{(i)}}\delta N_\alpha{}^{(j)} + \frac{\partial G^{(j)}}{\partial N_\alpha{}^{(j)}}\delta N_\alpha{}^{(j)} \tag{7.23}$$

である．最初の状態が平衡状態であるためには

$$\frac{\partial G^{(i)}}{\partial N_\alpha{}^{(i)}} = \frac{\partial G^{(j)}}{\partial N_\alpha{}^{(j)}} \tag{7.24}$$

でなければいけない．ここで，偏微分係数は，注目する種類以外の粒子数と T, p とを一定として求めたものである．(7.24)式と同様の関係が，すべての成分について，すべての相の間で成り立たなければいけない．

混合物の場合，粒子の種類のそれぞれに対して，化学ポテンシャルは次の式で与えられる．

$$\mu_\kappa{}^{(i)} = \frac{\partial G^{(i)}}{\partial N_\kappa{}^{(i)}} \qquad (\kappa = \alpha, \beta, \cdots;\quad i = 1, 2, \cdots) \tag{7.25}$$

したがって，平衡の条件は，すべての成分のそれぞれに対する化学ポテンシャルがすべての相の間で等しい，という条件となる．

$$\left.\begin{array}{l} \mu_\alpha{}^{(1)} = \mu_\alpha{}^{(2)} = \cdots = \mu_\alpha{}^{(n)} \\ \mu_\beta{}^{(1)} = \mu_\beta{}^{(2)} = \cdots = \mu_\beta{}^{(n)} \\ \cdots\cdots\cdots \end{array}\right\} \tag{7.26}$$

これら条件式を平衡状態での状態変数に対する方程式とみると，式の数は成分ごとに $(n-1)$ 個あるから，全部で $\nu(n-1)$ 個ある．ところで，化学ポテンシャルは T，p のほかに，その相で粒子がどのような割合で混合しているかに依存する．* 混合の割合は，その相にあるそれぞれの粒子数 $N_\alpha{}^{(i)}$，

* §1.5 で説明したように，化学ポテンシャルは強度性の量であるから，示量性の変数である粒子数に直接依存するのでなく，必ず粒子数の間の比のような強度性の変数の関数となる．

$N_\beta^{(i)}, \cdots$ と全粒子数 $N^{(i)} = N_\alpha^{(i)} + N_\beta^{(i)} + \cdots$ との比で表すのが便利である．

$$x_\alpha^{(i)} = \frac{N_\alpha^{(i)}}{\sum_\lambda N_\lambda^{(i)}}, \qquad \cdots \tag{7.27}$$

ここで $\sum_\lambda x_\lambda^{(i)} = 1$ であるから，i 相の混合の割合を表す独立変数は $(\nu - 1)$ 個であり，全体で $n(\nu - 1)$ 個ある．結局，独立の状態変数は，T，p と合せて $[n(\nu - 1) + 2]$ 個となる．この数が式の数より少なければ，式の全部を満たす解はない．

したがって，n 相が共存するとしたときには，独立の状態変数の個数と式の数の差を f として

$$f = n(\nu - 1) + 2 - \nu(n - 1) = \nu - n + 2 \geqq 0 \tag{7.28}$$

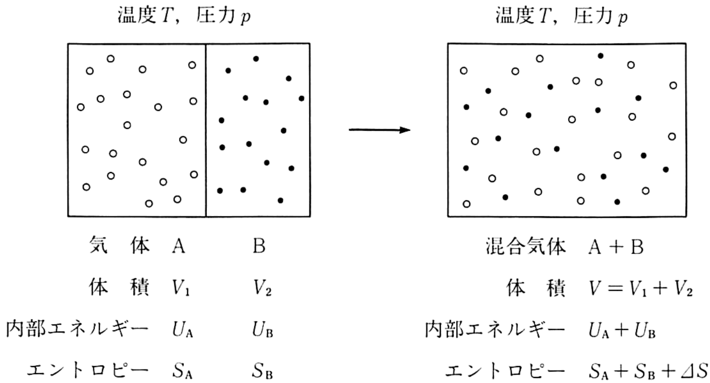
が成り立たなければいけない．このことから，共存する相の数 n は［成分の数 + 2］以下であることがわかる．特別な場合として，純粋な物質 $(\nu = 1)$ を考えれば，共存できる相は最大で 3 である．

f は解に含まれるパラメーターの個数を表し，**自由度**という．つまり，$f = 0$ のときには，共存は特定の温度・圧力・混合比でだけ起こるし，$f = 1$ のとき（すなわち，相の数が成分の数より 1 だけ多いとき）には，状態変数の 1 つ，たとえば温度はある範囲で* 勝手に選ぶことができ，それぞれの温度に対してきまった圧力と混合比で共存することになる．(7.28)式で表されている，自由度，相の数，成分の数の間の関係を**ギブズの相律**という．

§7.7 混合のエントロピー

混合物の例として，2 種の異なる理想気体の混合を考えよう．7-9 図のように，体積 V の容器を 2 つの部分に仕切り，体積 V_1 をもつ部分に気体 A を，体積 V_2 をもつ部分に気体 B を入れたとしよう．両方の気体の温度と圧力

* “ある範囲で”といったのは，場合によっては，純粋物質の臨界点や三重点のように相の間の区別がなくなったり，共存の仕方が変ったりするからである．



7-9図　理想気体の混合

は等しく，T，p であるとする．気体 A，B のモル数をそれぞれ n_A，n_B とすると，

$$pV_1 = n_A RT, \qquad pV_2 = n_B RT \tag{7.29}$$

である．また，内部エネルギーは，定積モル比熱をそれぞれ c_A，c_B として

$$U = U_1 + U_2 = n_A c_A T + n_B c_B T \tag{7.30}$$

となる．

容器を断熱壁で囲って中仕切りを取り除くと，2種の気体の混合が起こるが，理想気体では混合する前と同じ温度，圧力で熱平衡に達する．したがって，(7.29) 式から

$$pV = p(V_1 + V_2) = (n_A + n_B)RT \tag{7.31}$$

となり，混合気体の状態方程式は，$(n_A + n_B)$ モルの純粋物質の理想気体と同じである．また，外部との間で仕事・熱の授受がないから，内部エネルギーは変らず，それぞれの気体が単独で存在しているときの内部エネルギーの和と等しい．

(7.31)式はつぎのように書きかえることができる．

$$p = p_A + p_B = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} \tag{7.32}$$

p_A, p_B は式の最右辺からわかるように，A，B の気体がそれぞれ単独で体積 V を占めたとしたときの圧力である．これを，混合気体の成分 A，B の**分圧**という．この言葉を使えば，上式は

ドルトンの法則： 混合気体の圧力は，混合気体の成分の分圧の和に等しい

が成り立つことを表している．このことは，気体の成分が 2 種類より多い場合にも成り立つ．

結局，理想混合気体の圧力・内部エネルギーは，混合気体の成分がそれぞれ単独で体積 V を占めたとしたときの圧力・内部エネルギーの和に等しいことになる．このように，理想気体の場合，混合気体の成分は，それぞれが他の成分とは独立に混合気体の体積を占めているのと同じように振舞うと考えてよい．実際，このことはエントロピーに対しても成り立ち，"理想混合気体のエントロピーは，各成分がそれぞれ単独で混合気体の体積を占めているとしたときのエントロピーの和に等しい" ことを理想混合気体のもう 1 つの性質としてつけ加えることができる．

このことから，上で考えたように中仕切りを取り除いて気体を混合すると，エントロピーが増加することが導かれる．これを確かめるには，A，B 成分についてそれぞれのエントロピーの変化を求めればよい．まず，気体 A について考えれば，体積 V_1 から V へ自由膨張するときのエントロピー増加［(4.35)式］と同じである．気体 B についても同様だから，結局，エントロピーの変化は

$$\Delta S = n_A R \ln \frac{V}{V_1} + n_B R \ln \frac{V}{V_2} > 0 \tag{7.33}$$

となる． $n_A + n_B = n$ とすると， $V_1/V = n_A/n$， $V_2/V = n_B/n$ であるから

$$\varDelta S = n_A R \ln \frac{n}{n_A} + n_B R \ln \frac{n}{n_B}$$
$$= nR \ln n - n_A R \ln n_A - n_B R \ln n_B \qquad (7.34)$$

と表すこともできる．このエントロピーの差は，分離した成分を混合することから生ずるもので**混合のエントロピー**といい，混合物を理論的に扱うとき非常に重要である．混合のエントロピーは混合する成分のモル数だけできまり，圧力や温度にはよらない．

一般に，圧力 p，温度 T でそれぞれ体積 V_1，V_2，…，V_m を占めている m 種の異なる理想気体を混合したときの混合のエントロピーは，i 番目の気体のモル数を n_i として

$$\varDelta S = \sum_i n_i R \ln \frac{V}{V_i} = nR \ln n - \sum_i n_i R \ln n_i \qquad (7.35)$$

と表される．ただし，$V = \sum_i V_i$，$n = \sum_i n_i$ である．

上で考えた中仕切りを取り除く混合の過程では，断熱系でエントロピーの増加が起こるのであるから，不可逆変化である．混合の過程は，準静的に外から熱を加え，仕事を取り出しながら行えば可逆的にすることができるが，普通に混ぜ合せると不可逆的であり，何か代償を払わない限り元へもどらない．この意味でも，種々の物質による大気汚染などは“取り返しのつかない”変化であるといえよう．

§7.8　化学反応の平衡条件

混合物の中で化学反応が起こる場合には，反応によって混合物の成分の粒子数が変化する．与えられた条件のもとで反応はどこまで進み，どのような状態で平衡になるだろうか．この問題はふつうの化学反応ばかりでなく，もっと拡張して応用することができるのであるが，ここではふつうの化学反応について考えよう．

１つの例として，気体の窒素，水素，アンモニアの混合物を考えると，反

応方程式

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3 \tag{7.36}$$

で表される反応によって，窒素，水素，アンモニアの分子数 N_n, N_h, N_a が変化する．この節では分子数の代りにその分子のモル数を用いることにする．分子数 N とモル数 n の関係は，アボガドロ数を N_A として

$$n = \frac{N}{N_A} \tag{7.37}$$

である．モル数の変化は独立でなく，上の反応式からすぐわかるように，$\Delta n_h = 3\,\Delta n_n$, $\Delta n_a = -2\,\Delta n_n$ である．

一般に，分子 C，D，…，H が Q，…，X になる反応を考え，反応方程式

$$\nu_C C + \nu_D D + \cdots + \nu_H H \rightleftharpoons \nu'_M M + \cdots + \nu'_X X \tag{7.38}$$

で表されるとき，反応の（右向きの）進行量を表すパラメーター ξ を用いて，モル数の変化は

$$\Delta n_C = -\nu_C \Delta\xi, \quad \Delta n_D = -\nu_D \Delta\xi, \quad \cdots, \quad \Delta n_H = -\nu_H \Delta\xi,$$
$$\Delta n_M = \nu'_M \Delta\xi, \quad \cdots, \quad \Delta n_X = \nu'_X \Delta\xi \tag{7.39}$$

となる．

一定の温度，圧力での平衡状態は，ギブズの自由エネルギー $G(n_C, n_D, \cdots, n_H, n_M, \cdots, n_X, p, T)$ の最小の状態であるから，仮に平衡状態から反応が反応方程式の左か右に進んでモル数が (7.39) 式のように変化したとすると G は必ず増加する．したがって，このような変化に対する G の微分は 0 でなければいけない．

$$\sum_J \left(\frac{\partial G}{\partial n_J}\right)_{pTn'} \Delta n_J = \left(-\sum_I \nu_I \bar{\mu}_I + \sum_L \nu_L' \bar{\mu}_L\right)\Delta\xi = 0$$
$$\therefore \quad \sum_I \nu_I \bar{\mu}_I = \sum_L \nu_L' \bar{\mu}_L \tag{7.40}$$

ここで，$\bar{\mu}_J = \left(\dfrac{\partial G}{\partial n_J}\right)_{pTn'}$ はモルあたりの化学ポテンシャルで，分子あたりの化学ポテンシャル $\mu_J = \left(\dfrac{\partial G}{\partial N_J}\right)_{pTN'}$ にアボガドロ数を掛けたもの，すなわち，$\bar{\mu}_J$

$= N_A\mu_J$ である．(7.40) 式が，化学反応が起こる場合の平衡の条件である．

つぎに，理想混合気体の中で反応が起こる場合の化学平衡を少しくわしく考えよう．§7.7 で見たように，理想混合気体では，各成分の状態量は成分がそれぞれ混合気体の体積を占めて独立に存在しているときの値に等しい．各成分がこの体積を占めている状態は圧力が p のときでなく，各成分がそれぞれの分圧に等しい圧力の場合に実現するものである．したがって，混合気体の成分 J に対する化学ポテンシャル $\bar{\mu}_J$ は温度が T で圧力が分圧 p_J に等しいときの値となる．

$$\bar{\mu}_J = \bar{\mu}_J(p_J, T) \tag{7.41}$$

(5.65 a) 式を用いれば

$$\begin{aligned}\bar{\mu}_J &= \bar{\mu}_J(p, T) + RT \ln \frac{p_J}{p} \\ &= \bar{\mu}_J(p, T) + RT \ln x_J \end{aligned}\tag{7.42}$$

である．ここで，x_J は種類 J のモル数が全モル数の中で占める割合で，モル分率とよばれる．分圧はモル数に比例するから，x_J は分圧 p_J と全圧 p の比に等しい．

$$x_J = \frac{n_J}{n} = \frac{p_J}{p} \qquad \left(\sum_I n_I = n, \quad \sum_I p_I = p\right) \tag{7.43}$$

(7.42)，(7.43) 式から，平衡の条件はモル分率を用いて

$$\frac{\prod_L x_L^{\nu_L'}}{\prod_I x_I^{\nu_I}} = \exp\left[\frac{\sum_I \nu_I \bar{\mu}_I(p, T) - \sum_L \nu_L' \bar{\mu}_L(p, T)}{RT}\right] \tag{7.44}$$

と表せる．右辺は p, T だけの関数であるから，一定の温度，圧力では定数となる．

§7.9　質量作用の法則

(7.44) 式の右辺の p, T 依存性を調べよう．p, T のときの理想気体の化学ポテンシャル (5.65) 式をモルあたりに直すと，定圧モル比熱を c_p，標準状

態 p_0, T_0 のときのモルあたりエンタルピーを h_0，エントロピーを s_0 として

$$\frac{\bar{\mu}(p,T)}{RT} = \frac{c_p - c_p \ln \dfrac{T}{T_0} - s_0}{R} + \ln \frac{p}{p_0} + \frac{h_0 - T_0 c_p}{RT} \qquad (7.45)$$

である．右辺で p に依存するのは $\ln p$ の項だけである．

(7.45)式を (7.44)式に代入すれば

$$\frac{\prod_{\mathrm{L}} x_{\mathrm{L}}{}^{\nu_{\mathrm{L}}'}}{\prod_{\mathrm{I}} x_{\mathrm{I}}{}^{\nu_{\mathrm{I}}}} = p^{\varDelta\nu} K_p(T) \qquad \left(\varDelta\nu = \sum_{\mathrm{I}} \nu_{\mathrm{I}} - \sum_{\mathrm{L}} \nu_{\mathrm{L}}'\right) \qquad (7.46)$$

を得る．ここで，$K_p(T)$ は (7.45)式を (7.44)式に代入したときに，$\ln p$ 以外の T だけに依存する部分と定数とから出てくる因子を全部まとめたもので，T だけの関数である．(7.43)式によれば，$px_{\mathrm{J}} = p_{\mathrm{J}}$ であるから

$$\frac{\prod_{\mathrm{L}} p_{\mathrm{L}}{}^{\nu_{\mathrm{L}}'}}{\prod_{\mathrm{I}} p_{\mathrm{I}}{}^{\nu_{\mathrm{I}}}} = K_p(T) \qquad (7.47)$$

と表すこともできる．(7.46)，(7.47)式を**質量作用の法則**，$K_p(T)$ を**平衡定数**という．

(7.46)式の右辺で圧力 p が増すと，$\sum_{\mathrm{I}} \nu_{\mathrm{I}} - \sum_{\mathrm{L}} \nu_{\mathrm{L}}'$ の正負，つまり反応方程式の左辺の分子数と右辺の分子数の多少によって，(7.46)式の値は増加または減少する．反応方程式の左辺の分子数が多い場合には，p とともに (7.46)式の右辺が増すから，(7.46)式の左辺の分子と分母の比が増すし，反対に右辺の分子数が多い場合にはまったく逆になる．

結局，圧力 p を増すと，反応方程式の左辺と右辺のうちで分子数の少ない方の気体分子のモル分率が増し，多い方のモル分率が減る．つまり，反応が分子数の多い方から少ない方へ進んで，気体全体としてはモル数が減ることになる．もともと，モル数が変らなくても圧力が増せば体積は減るが，反応が起こってモル数が変る場合には，さらにモル数が減って余分に体積が減る方向に反応が進むのである．このことは，第6章で説明したル・シャトリエの原理の一例である．

つぎに，圧力を一定にしたまま温度を変えると平衡はどのように変るだろうか．これを知るためには，平衡定数 $K_p(T)$ が温度によってどう変るかがわからないといけない．(7.46)式の下で説明したように，$K_p(T)$ は $\bar{\mu}(p,T)$ の $\ln p$ 以外の項から出てくる因子である．すなわち

$$\ln K_p(T) = \sum_{\mathrm{I}} \nu_{\mathrm{I}} \left[\frac{\bar{\mu}_{\mathrm{I}}(p,T)}{RT} - \ln p \right] - \sum_{\mathrm{L}} \nu_{\mathrm{L}}' \left[\frac{\bar{\mu}_{\mathrm{L}}(p,T)}{RT} - \ln p \right] \quad (7.48)$$

である．したがって

$$\begin{aligned} \frac{d \ln K_p(T)}{dT} &= \sum_{\mathrm{I}} \nu_{\mathrm{I}} \frac{\left(\dfrac{\partial \bar{\mu}_{\mathrm{I}}}{\partial T}\right)_p - \dfrac{\bar{\mu}_{\mathrm{I}}}{T}}{RT} - \sum_{\mathrm{L}} \nu_{\mathrm{L}}' \frac{\left(\dfrac{\partial \bar{\mu}_{\mathrm{L}}}{\partial T}\right)_p - \dfrac{\bar{\mu}_{\mathrm{L}}}{T}}{RT} \\ &= \sum_{\mathrm{I}} \nu_{\mathrm{I}} \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \bar{\mu}_{\mathrm{I}}}{\partial T}\right)_p - \sum_{\mathrm{L}} \nu_{\mathrm{L}}' \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \bar{\mu}_{\mathrm{L}}}{\partial T}\right)_p \end{aligned} \quad (7.49)$$

となる．最後の式を導くのに，(7.40)式の関係を用いた．ところで，理想混合気体の場合，成分Jのモルあたりエントロピー s_{J} は $-(\partial \bar{\mu}_{\mathrm{J}}/\partial T)_p$ に等しいことが証明できるので

$$\frac{d \ln K_p(T)}{dT} = \frac{-\sum_{\mathrm{I}} \nu_{\mathrm{I}} s_{\mathrm{I}} + \sum_{\mathrm{L}} \nu_{\mathrm{L}}' s_{\mathrm{L}}}{RT} \quad (7.50)$$

を得る．

一方，反応が(7.39)式で表されるように $d\xi$ だけ準静的に進行したとすると，この間のエントロピー変化 dS は

$$\begin{aligned} dS &= \sum_{\mathrm{L}} s_{\mathrm{L}} dn_{\mathrm{L}} + \sum_{\mathrm{I}} s_{\mathrm{I}} dn_{\mathrm{I}} \\ &= \left[\sum_{\mathrm{L}} \nu_{\mathrm{L}}' s_{\mathrm{L}} - \sum_{\mathrm{I}} \nu_{\mathrm{I}} s_{\mathrm{I}}\right] d\xi \end{aligned} \quad (7.51)$$

となる．反応が $d\xi$ だけ進行するのにともなって外部へ放出する熱を $Qd\xi$ とする．$d\xi > 0$ は反応式の左辺から右辺への進行を表すから，左辺から右辺への反応は $Q > 0$ のとき発熱反応であり，$Q < 0$ のとき吸熱反応である．$Qd\xi = -TdS$ であるから，(7.50) 式は

$$\frac{d \ln K_p(T)}{dT} = -\frac{Q}{RT^2} \qquad (7.52)$$

と表せる.

温度を上げると，$-Q$ の正負にしたがって (7.46) 式の右辺は増減し，それにともなって左辺も増減しなければいけない. 結局，温度を上げたときに，$Q > 0$ であれば反応方程式の左辺の成分が増加し，逆に $Q < 0$ であれば右辺の成分が増加することになる. この結果は，温度を上げると，その原因を弱める方向，すなわち吸熱の向きに反応が進むということができる. このことも，ル・シャトリエの原理の例としてよく引合に出されるものである.

問　　　題

1. 1気圧の圧力がかかったピストンつきの容器の中で 18 g の水が熱を受け取って水蒸気となるとき，外に対してする仕事 W，エントロピーの変化量 ΔS，内部エネルギーの変化量 ΔU を求めよ.
2. ファン・デル・ワールスの状態方程式で表される気相・液相の転移の臨界温度・圧力・体積は (7.16) 式で与えられることを確かめよ.
3. モル当りの体積が v の液体を容器に満たして容器の口を封じたのちに温度を変えた. ある温度で共存する液体と蒸気のモル当りの体積がそれぞれ $v_l (< v)$, v_g であると，液体と蒸気のモル分率 x と $(1-x)$ は (7.13) 式のようになることを示せ.
4. 中心気圧が 940×10^2 Pa の台風の中心では水は何 ℃で沸騰するか.
5. 2次の相転移の相境界が曲線 $p = p(T)$ で表されるとき，一方の相での量を ′ で表し，他方の相での量を ″ をつけて表すことにすれば，次式が成り立つことを示せ.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{c_p'' - c_p'}{vT(\alpha'' - \alpha')} = \frac{\alpha'' - \alpha'}{\kappa_T'' - \kappa_T'}$$

ただし，v はモル当りの体積，c_p は定圧モル比熱，α は体膨張率，κ_T は等温圧縮

率である．

6． 圧力 p，温度 T でそれぞれ体積 V_1，V_2，…，V_m を占めている m 種の異なる理想気体を混合したときのエントロピーは，i 番目の気体のモル数を n_i として

$$\Delta S = \sum_i n_i R \ln\left(\frac{V}{V_i}\right) = nR \ln n - \sum_i n_i R \ln n_i$$

と表されることを確かめよ．ただし，$V = \sum_i V_i$，$n = \sum_i n_i$ である．

スケートができるわけ

水は地球上もっともありふれた物質で，われわれ人間から見れば自然界にある物質の代表格である．ところが，他の物質とくらべてみると，代表どころか，かなりの変り者である．変った性質の一つは，液体から固体になるとき体積が増加すること，いいかえれば液体の方が固体より密度が高いことである．ところで，融解の潜熱は他の物質と同じく正だから，p - T 面上で相図をかくと，クラペイロン-クラウジウスの関係式によって，融解曲線の勾配が負であることがわかる．つまり，圧力が増すと融点が下がるのである．もっとも，その割合は 130 気圧で 1 K くらいであるから，ふつうの圧力ですぐ認められるような効果ではない．

スケートのエッジが氷と接するのは，氷の表面が完全な平面でないからエッジのごく一部だけで，そこに全体重がかかるとかなり大きな圧力になる．仮にスケーターの体重が 60 kg で 5 mm^2 の面積の上に乗ったとして圧力は 1200 気圧だから，上の割合を使って見積ると，融点が −10 °Cくらいになると期待される．氷の温度がこの温度より高ければ，接点の氷が融けて水になり，潤滑液の役をする．また，もし氷の温度が低ければ摩擦によって温度が上がり，低くなった融点に達して融けるだろう．考えてみると，これは自然が用意してくれた非常に巧妙なからくりであるといえそうだ．なにしろ，強く押し合って摩擦力がはたらきそうになると，素早くその場所だけ選んで潤滑液を差し，摩擦力を小さくしてしまうというのだから．

雪玉を作るとき，手で握る力は大したものではないけれども，雪は極めて細い針状の微結晶が組み合されてできているから，雪同士が接して力を伝える面積は非常に小さく，その圧力はかなり大きくなると考えられる．そこで，雪を手で握ると，雪の針と針とが接する所の融点が下がって融け，力を除くと，また凍って固まるのであろう．雪の温度が低すぎると，融点が下がっても雪の温度以下にならないので融けず，雪玉は作れない．——クラペイロン - クラウジウスの式一つとってみても，いろいろの話が詰まっている．

8　分子運動 と 熱力学

これまで学んできた熱力学の法則が成り立つことや，いろいろの物質がそれぞれの特性を示すことは，いずれも物質が多数の分子の集まりであることに基づいている．物質の分子による構成から，熱力学の法則と，各物質の特性を理解することは，統計力学と物性物理学の課題である．この章では，初等的な分子運動論の方法を用いて，気体の熱力学的性質を調べてみる．気体分子の挙動の統計的考察から理想気体の状態方程式とエネルギー等分配の法則を導き，さらに平衡状態での分子の速度分布がマクスウェル分布で与えられることを導く．分子運動とエントロピーとがボルツマンの関係で結びつけられることを説明し，これを用いて固体の熱容量を求める．

§8.1　気体分子運動論

前章まで，分子数を物質の量を表すために使ったことはあったが，それ以外には物質が分子の集まりであることは考慮しなかった．ところで，よく知られているように物質は原子からできており，われわれがふつうに目で見，手で触れるような物体（巨視的物体）は，直接に感知できない非常に多数の原子を含んでいる．原子は物質の中で単独に，あるいは数個が互いに強く結びつき普通の条件では離れない分子となって存在している．単独に存在する場合も単原子分子として分子の特別な場合と考えることにすれば，普通の物体は非常に多数の分子から成り立っているといえよう．

巨視的な物体には，力学で扱う質点と違って温度やその他の変数で区別される状態がある．その状態の違いによって物体がさまざまの性質を示すことと，その性質を表す物理量の間に成り立つ法則とを前章まで学んできた．このような性質や法則は，物体の中にある多数の分子が運動することに根ざしているから，物体の中の分子の運動を考えれば理解できるはずである．このような観点から巨視的物体の性質とその法則を理解するのが統計力学の課題であり，そのために組織的な方法が用いられるのであるが，ここではもっと初歩的なやり方で巨視的物体の中の分子運動を考えることにしよう．

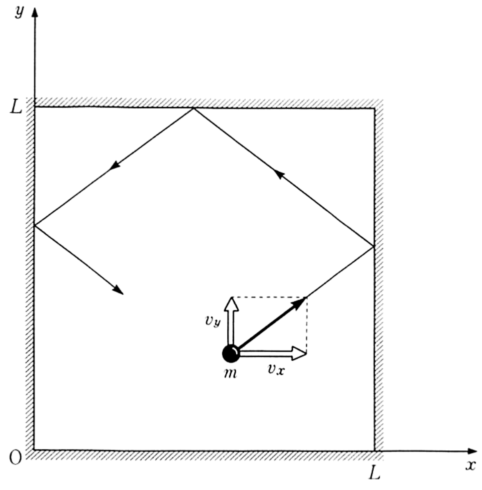
まず，気体の中の分子の運動を考えてみよう．気体の中では，分子と分子の間の距離はかなり離れている．分子は互いに近づいたときだけ力をおよぼし合い，それ以外の時間は力を受けずに等速度運動をする．一つの分子に注目すると，大部分の時間は等速度運動をしており，ときどき他の分子と衝突して，また新しい速度で等速度運動を続ける．気体が希薄な極限を考えれば，分子と分子の間の距離は非常に離れていて分子同士の衝突はほとんど起こらないことになる．そこで，分子同士の衝突が無視できるとすると，分子は容器の壁と衝突するだけである．

いま，一辺 L の立方体の容器に質量 m の分子 N 個が気体として入っており，分子は壁と弾性的に衝突するとしよう．すなわち，壁と衝突したとき，分子の速度の接線成分は変らず，法線成分は大きさがそのままで向きだけ逆になる．

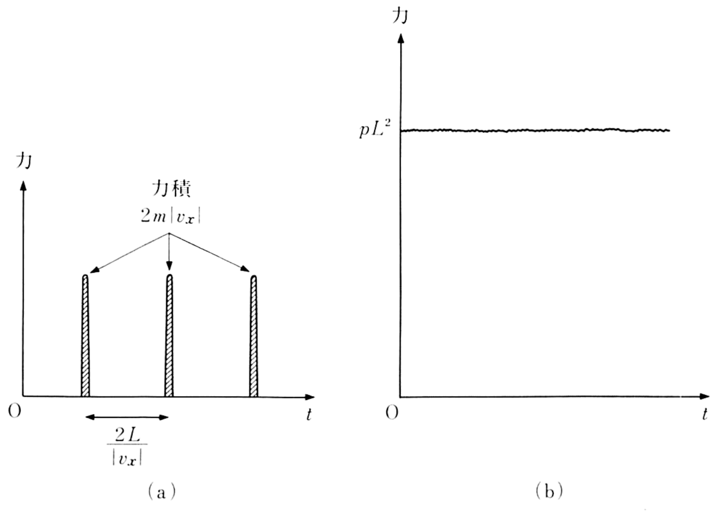
立方体の各面に垂直に x, y, z 軸を選ぶことにして，速度の x 成分が v_x である分子の x 方向の運動に注目しよう．8-1図にはこの分子の運動を xy 面へ投影したものが示してあるが，y 軸に垂直な面(あるいは z 軸に垂直な面)との衝突では速度の x 成分が変らないから，x 方向の運動は長さ L の間を速さ $|v_x|$ で往復する運動である．往復に要する時間は $2L/|v_x|$ であるから，x 軸に垂直な面の一方(たとえば $x=L$)に衝突する回数は毎秒 $|v_x|/2L$ となり，衝突するたびに分子は壁に $2m|v_x|$ の力積を与える(8-2図(a))．この

力積はきわめて小さな値であって分子１個の衝突が直接感知されることはない。

しかし，気体中には非常に多数の分子があるので，それぞれの衝突による力積を合せたものは図(ｂ)のように気体が壁におよぼす圧力として観測されることになる。この圧力を求めよう。i 番目の分子の速度の x 成分の大きさを $|v_{ix}|$ とすれば，この分子が壁



8－1図　容器壁と衝突する気体分子の運動



8－2図　各分子が壁に与える力積(a)をすべての分子について加え合わせると(b)のように一定の圧力になる。

の一つの面に与える力積は毎秒 $2m|v_{ix}| \times |v_{ix}|/2L$ である。これをすべての

分子について加え合せれば，壁が毎秒受ける力積，すなわち力となる．この力は圧力を p として pL^2 であるから

$$pL^2 = \frac{\sum_i m|v_{ix}|^2}{L} \tag{8.1}$$

となる．L^3 は容器の体積 V に等しいので

$$pV = m\sum_i {v_{ix}}^2 = mN\langle {v_x}^2\rangle \tag{8.2}$$

である．ここで

$$\langle {v_x}^2\rangle = \frac{\sum_i {v_{ix}}^2}{N} \tag{8.3}$$

は速度の x 成分の 2 乗を N 個の分子について平均したものである．

重力の影響を無視すれば，気体は等方的であって x，y，z 方向はすべて同等である．したがって

$$\begin{aligned}\langle {v_x}^2\rangle &= \langle {v_y}^2\rangle = \langle {v_z}^2\rangle \\ &= \frac{\langle {v_x}^2\rangle + \langle {v_y}^2\rangle + \langle {v_z}^2\rangle}{3}\end{aligned} \tag{8.4}$$

であるが，${v_x}^2 + {v_y}^2 + {v_z}^2 = v^2$ であるから，上の結果は

$$pV = \frac{2}{3}N\left\langle\frac{1}{2}mv^2\right\rangle \tag{8.5}$$

と表すことができる．$\left\langle\frac{1}{2}mv^2\right\rangle$ は分子の運動エネルギーの平均値である．

1モルの理想気体を考えると，分子数はアボガドロ数 N_A に等しく，これに対しては状態方程式

$$pV = RT \tag{8.6}$$

が成り立つ．この式を (8.5)式と見くらべることにより

$$\left\langle\frac{1}{2}mv^2\right\rangle = \frac{3}{2}\left(\frac{R}{N_A}\right)T = \frac{3}{2}kT \tag{8.7}$$

を得る．この等式から，気体分子の平均運動エネルギーは絶対温度に比例することがわかる．ここで k はボルツマン定数とよばれ

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38054 \times 10^{-23}\ \mathrm{J/K} \qquad (8.8)$$

である．(8.4)式の関係から

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_y^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_z^2 \right\rangle = \frac{1}{2} kT \qquad (8.9)$$

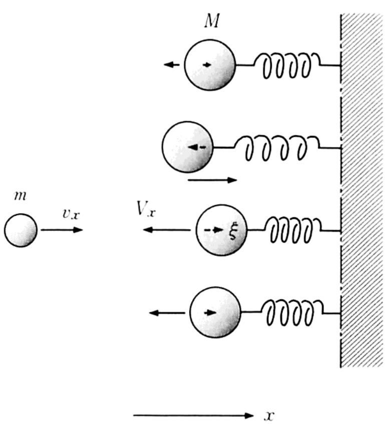
となる．

§8.2　エネルギー等分配の法則

前節では壁を不動のものとし，衝突した分子の速度の法線成分は向きだけが変り，大きさは変らないとした．ところで，どんなに壁が固いといっても，それはやはり分子の集まりであって，分子は動けるのである．固体の中の分子は，気体の中の分子のように空間を自由に運動するのではなく，それぞれにきまった位置を占めている．その位置からずれると元へ引きもどそうとする力がはたらくので，ちょうど ばね の先につけられた質点のように振動する．この節では壁の分子の運動を考えて，固体でも気体でも分子の平均運動エネルギーは温度だけできまり，その大きさがすべて等しいことを確かめよう．

考察を容易にするため，壁に衝突した分子の速度の接線成分は変化しないとし，法線成分の変化だけを考えることにする．壁の表面の分子の質量を M とし，法線方向に角振動数 ω で単振動しているとしよう．分子の変位をξ，速度を V_x，振幅を A とすれば

$$\xi = A \sin(\omega t + \alpha) \qquad (8.10\,\mathrm{a})$$



8-3図　気体分子と振動する壁表面分子の衝突

$$V_x = \frac{d\xi}{dt} = A\omega\cos(\omega t + \alpha) \qquad (8.10\ \mathrm{b})$$

となり，位相角 $\omega t + \alpha$ によって速度は時々刻々変っている．

質量 m，速度（x 成分）v_x の気体分子が壁の分子と完全弾性衝突して互いに力積をおよぼし合い，気体分子の速度が u_x，壁の分子の速度が U_x になったとする．完全弾性衝突の条件とエネルギー保存則から

$$u_x - U_x = V_x - v_x \qquad (8.11\ \mathrm{a})$$

$$\frac{1}{2}mu_x{}^2 - \frac{1}{2}mv_x{}^2 = \frac{1}{2}MV_x{}^2 - \frac{1}{2}MU_x{}^2 \qquad (8.11\ \mathrm{b})$$

が成り立つ．ここで，壁の分子には元の位置に引きもどす力がはたらいているのにそれを考えないでよいのか，という疑問が浮かぶかもしれない．しかし，衝突が非常に短い間に起こるとするので，この力による力積は小さく，分子間力の力積にくらべると無視してよいのである．

（8.11 a），（8.11 b）式から，衝突の前後での気体分子の運動エネルギーの変化 ΔE_m を求めると

$$\Delta E_m = \frac{1}{2}m(u_x{}^2 - v_x{}^2)$$

$$= \frac{4Mm}{(M+m)^2} \times \left[\frac{1}{2}MV_x{}^2 - \frac{1}{2}mv_x{}^2 - \frac{1}{2}(M-m)V_xv_x\right] \qquad (8.12)$$

を得る．もちろん，壁の分子の運動エネルギーの変化は $-\Delta E_m$ に等しい．ところで，気体分子が衝突する壁の分子の速度は（8.10 b）式で与えられているが，分子によってその振幅，位相角はいろいろである．このいろいろな場合について平均すると $\langle V_x \rangle$ は 0 となるから，(8.12)式の正負は $\left\langle \frac{1}{2}MV_x{}^2 \right\rangle$ と $\frac{1}{2}mv_x{}^2$ の大小できまる．つまり，気体分子の運動エネルギー $\frac{1}{2}mv_x{}^2$ が壁の分子の運動エネルギーの平均値 $\left\langle \frac{1}{2}MV_x{}^2 \right\rangle$ より小さければ，平均として気体分子の運動エネルギーは衝突によって増加し，大きければ減少する．

気体分子の運動エネルギーもいろいろであるから平均して考えると，$\left\langle\frac{1}{2}mv_x{}^2\right\rangle$ と $\left\langle\frac{1}{2}MV_x{}^2\right\rangle$ とが等しいときに限ってエネルギーの授受が平均で 0 となる．これは気体と壁とが熱平衡にある場合にほかならない．したがって熱平衡では

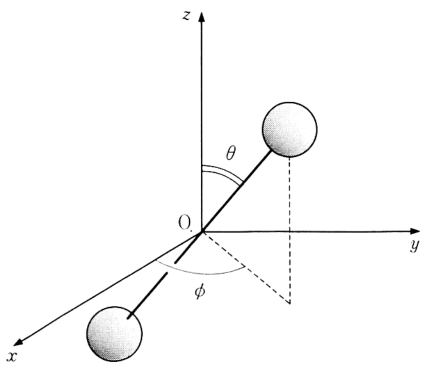
$$\left\langle\frac{1}{2}MV_x{}^2\right\rangle=\left\langle\frac{1}{2}mv_x{}^2\right\rangle=\frac{1}{2}kT \qquad (8.13)$$

が成り立つことになる．

この例からわかるように，壁の分子も気体分子と同じく一つの自由度（この場合は x 方向の運動）の運動エネルギーの平均値が $\frac{1}{2}kT$ に等しい．このことは気体，固体ばかりでなく，液体でも成り立つことで，**エネルギー等分配の法則**といわれる．ただし，後に出てくるように量子力学的効果があるときだけは例外である．

なお，(8.10 a)，(8.10 b) 式のように単振動している分子の場合，運動エネルギーと位置エネルギーは時間とともに互いに入れかわり合い，その時間平均は等しいことが知られている．したがって，運動エネルギーと位置エネルギーの合計は，運動エネルギーの平均の 2 倍となり，1 自由度あたり kT となる．

いままでは，分子の重心の運動だけを考えてきたが，単原子分子以外の分子は重心のまわりに回転することができる．たとえば，空気中の窒素や酸素のように 2 個の同じ原子からできている分子は，2 個の分子を結ぶ線分の中点を通り線分と垂直な軸のまわりに回転することができる．回転軸の選び



8－4 図　二原子分子の回転

方は互いに垂直な 2 方向が独立で，一般の回転はこの 2 軸のまわりの回転の重ね合せで表せる.* 重心の運動の場合に一般の方向への運動は x, y, z の 3 つの独立した方向の運動の重ね合せで表され，自由度が 3 であったように，二原子分子の回転の自由度は 2 であって，エネルギー等分配の法則によれば，回転運動エネルギーの平均は分子あたり kT となる.

3 個以上の原子からできている分子の場合，すべての原子が一直線上に並んでいる直線分子だけを例外として，一般の分子は重心を通る 3 本の独立した回転軸をもっているから，回転の自由度は 3 である．直線分子は二原子分子と同じで，独立した回転軸が 2 本あり，回転の自由度は 2 である.

さらに，多原子分子には回転のほかに原子が互いの距離を変えて振動する自由度があるが，一般に振動数が高く，普通の温度では量子的効果によって振動が押さえられているので考えなくてよい.

エネルギー等分配の法則から，絶対温度は分子の平均運動エネルギー，つまり分子運動の激しさを表す量であることがわかる．温度は質点では考えられない量であり，物体が多数の分子でできていて，これらが物体の中で運動する激しさの違いによって初めて現れてくる区別である．また，§2.1 で摩擦によって力学的エネルギーが失われ物体の温度が上がるのは，物体のエネルギーが力学的エネルギー以外の形で増加したためと考え，このエネルギーを内部エネルギーとよんだのであった．ところで，これは物体内部にあって直接に感知できない分子がもつ力学的エネルギーであり，分子の運動エネルギーの増加が温度の上昇として現れたのであることがわかる.

気体分子のもつエネルギーは，運動エネルギーと分子間相互作用を表す位置エネルギーとの合計である．気体が希薄な場合には，分子同士が相互作用することはまれで，相互作用エネルギーは無視してよい．したがって，この

*　8 - 4 図は，はじめ x 軸と平行だった分子軸を z 軸のまわりに ϕ だけ回転し，ついで分子軸と z 軸に垂直な軸のまわりに $\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right)$ だけ回転したときの分子の向きを示している．ϕ と θ を適当に選べばどんな回転でも表すことができる.

ような気体の内部エネルギーは，分子の運動エネルギーの総和である．分子の運動の自由度の数によりモルあたりの内部エネルギーは $N_{A}k = R$ を用いて

$$U = \frac{3}{2}RT \qquad (単原子分子) \qquad (8.14\,\mathrm{a})$$

$$U = \frac{5}{2}RT \qquad (二原子分子，直線分子) \qquad (8.14\,\mathrm{b})$$

$$U = 3\,RT \qquad (三原子以上の非直線分子) \qquad (8.14\,\mathrm{c})$$

となる．

気体が希薄な極限は理想気体にほかならない．理想気体の定積モル比熱 c_V が，(8.14 a)～(8.14 c)式のそれぞれの場合に対応して，$(3/2)R$，$(5/2)R$，$3R$ であり，定圧モル比熱 c_p が(2.17)式により $(5/2)R$，$(7/2)R$，$4R$ となることはよく知られている（2-2 表参照）．こうなることは気体の分子運動とエネルギー等分配則によって初めて理解できる．

気体が希薄でない場合にも，分子の運動エネルギーは上で考えたとおりであるが，気体の内部エネルギーとしては分子の相互作用のエネルギーも考えなければいけないから上の結果と違ってくる．

§8.3　分子速度の分布

この章のはじめに述べたように，気体中の分子はときどき衝突して速度が変る．それでは，衝突はどれくらいの頻度で起こるのだろうか．おおよその大きさを見積るために，仮に他の分子は静止しているとして，その分子の間を注目する分子が平均的な速さ v で運動している場合を考えよう．平均的な速さとして，運動エネルギーが平均値 $\langle\varepsilon\rangle = (3/2)kT$ に等しい分子の速さ，すなわち速度の 2 乗平均の平方根を選ぶことにする．分子の質量を m として

$$v = \sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{\frac{2\langle\varepsilon\rangle}{m}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \qquad (8.15)$$

となる．$T = 300\,\mathrm{K}$ の場合の v の値を 8-1 表に示してある．

8 - 1 表　分子の速さ，大きさと平均自由行程（300 K）

気体	分子量	$\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ (km/s)	直径（nm）	圧力（気圧）	平均自由行程
He	4.00	1.39	0.218	1	194 nm
				1×10^{-3}	194 μm
				1×10^{-6}	194 mm
N_2	28.02	0.516	0.375	1	65.4 nm
				1×10^{-3}	65.4 μm
				1×10^{-6}	65.4 mm

分子は半径 a の剛体球であるとすると，分子の中心間の距離が $2a$ になると衝突が起こる．そこで，半径 $2a$ の球を分子の軌跡に沿って $v\varDelta t$ だけ動かしたとしたとき，球前面が掃く体積 $\pi(2a)^2 v\varDelta t$ の中に他の分子の中心があれば，時間 $\varDelta t$ の間に衝突が起こることになる．そこで，分子が単位体積あたり n 個あるとすると，$\varDelta t$ の間に衝突の起こる確率は $4\pi na^2 v\varDelta t$ であり，平均として

$$\tau = \frac{1}{4\pi na^2 v} \tag{8.16}$$

に 1 回の割合で衝突が起こる．あるいは衝突頻度で表せば，毎秒

$$\frac{1}{\tau} = 4\pi na^2 v \tag{8.17}$$

回の割合で衝突することになる．実際の気体では分子の速さがいろいろであり，また，他の分子が静止していないことを考慮すると，(8.16)，(8.17)式には 1 に近い補正因子がかかるが，おおよその大きさは違わない．分子が衝突からつぎの衝突までに直進する距離の平均値は平均自由行程とよばれ，(8.16)式から

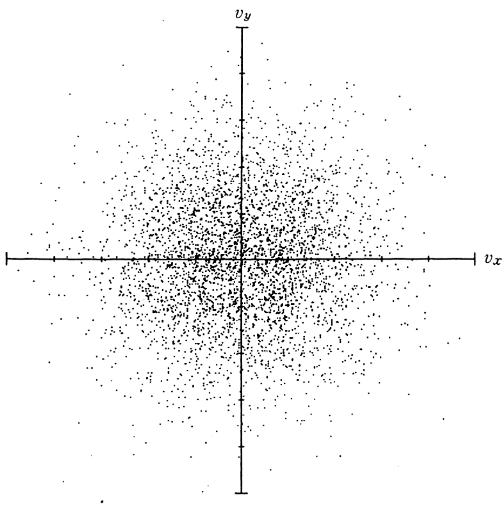
$$l = v\tau = \frac{1}{4\pi na^2} \tag{8.18}$$

となる．補正因子 $\sqrt{1/2}$ を含めた l の値の例を 8 - 1 表に示した．

さて，気体の中には非常に多数の分子があるから，気体の中ではしばしば

衝突が起こっている．したがって，もし気体の分子それぞれの状態を区別することができたとしたら，気体全体の状態はめまぐるしく変化している．しかし，われわれはそのような変化をいちいち感知せず，気体の状態をもう少し大まかにみている．たとえば，気体が熱平衡になっていないと状態が次第に変るが，熱平衡になると，いくら衝突が起こっていても状態は変らないとみるのである．このような見方で現象を記述するのが前章まで学んできた熱力学の立場であった．ところで，巨視的な現象を分子論的な立場から説明するときに役に立つのは，分子それぞれの状態には立ち入らず，分子の集団を統計的にみる方法である．

いま，速度 $\boldsymbol{v}$ の成分 $(v_x,\ v_y,\ v_z)$ を座標とする空間（速度空間）を考え，気体の中の分子を一つ一つ区別しないですべての分子をそれぞれその速度に応じてこの空間に点として表したとしよう．3次元の図にすると見にくくなるので，2次元 $(v_x, v_y$ のみ$)$ として表したのが8－5図である．もちろん，分



8－5図　速度空間での分子の分布
（最小の目盛が $\sqrt{kT/2m}$ に相当する）

子の数はもっと多く1モルで6×10^{23}個あるのだが，見やすくするために少数にしてある.*

このようにすると，ある瞬間の気体の状態は速度空間での点の分布の仕方で区別される．分布の仕方は統計によって表すのがよい方法である．すなわち，速度空間を等しい体積の区間に区切り，各区間に入っている点の個数を数え上げるのである．このようなとき，区間が大きすぎると記述が粗くなってしまうし，区間を小さくしすぎて中に含まれる個数が少なくなると役に立つ統計にならない．気体分子の統計の場合には，集団の中に含まれる個体の総数が非常に多いので，区間を十分小さく選ぶことができ，区間の中で分子の速度の違いは無視できるほどになる．さて，このようにして作った統計表が同じであれば，そのような統計表を与える気体の状態は同じであると考える．いうまでもないが，ある区間に含まれる分子がどの分子か，また一つの区間の中で点がどのように分布しているかは区別しない．

気体を速度空間内の点の集まりで表したとき，分子が衝突すると速度空間内で2つの点の位置が変る．衝突は頻繁に起こるから，点の移動がめまぐるしく起こり，統計を取ってみるとそれぞれの区間内の個数が増減する．熱平衡でない状態では，ある区間内の点が少な過ぎればそこから出ていく点の数より入ってくる点の方が多いので個数が次第に増加し，逆に多過ぎればどんどん外へ出ていくので次第に減少する．こうした変化のあげくには，どの区間でも適当な時間範囲で見るとそこから出ていく個数と他の区間から入ってくる個数とがほぼ等しくなって統計は変らず，したがって巨視的状態が変らなくなる．これを気体の熱平衡状態と考えることはきわめて自然であろう．

ここまで，気体の分子が普通の空間では一様に分布しているとして速度の違いによる分布だけ考えてきた．もし空間的に一様でないときには，(x，y，z，v_x，v_y，v_z)の6個の座標で表される6次元の空間を考えて，そこでの点

* 図で表そうとしているのは考え方である．もし本当に6×10^{23}個の点の位置をきめて図上に表そうとすると，仮に1秒間に10^8個の点を処理できる計算機とプロッターがあったとしても，6×10^{15}秒 $=2\times10^8$年かかる！

の分布を調べればよい．しかし，話を複雑にしないために，以下でも空間的には一様であるとして速度だけに注目する．

§8.4　マクスウェルの速度分布則

それでは，熱平衡状態での分布はどのようなものであろうか．分布を表すために速度空間を区間に分けて考えたが，i 番目の区間をその中心での速度 $\boldsymbol{v}_i$ で代表させることにしよう．区間が十分に小さければその内部での違いは無視できるから，区間内の分子はその中心の速度をもつとみなす．分布は各区間 $\boldsymbol{v}_i$ にある分子数 $N(\boldsymbol{v}_i)$ という関数で表される．熱平衡状態の分布 $N(\boldsymbol{v}_i)$ は分子の衝突によって変らない分布であるから，衝突によってそれぞれの区間から出ていく分子数と，それ以外の区間から入ってくる分子数の和とが等しい，という条件を満たすことが必要である．

区間 $\boldsymbol{v}_i$，$\boldsymbol{v}_j$ の分子が区間 $\boldsymbol{v}_l$，$\boldsymbol{v}_m$ に移る衝突の起こる頻度が $N(\boldsymbol{v}_i)N(\boldsymbol{v}_j)$ に比例することは明らかであろう．この比例定数を $P(lm,\ ij)$ とすれば，上に述べた条件は

$$\sum_{l,m} P(lm,\ ij)N(\boldsymbol{v}_i)N(\boldsymbol{v}_j) = \sum_{l,m} P(ij,\ lm)N(\boldsymbol{v}_l)N(\boldsymbol{v}_m) \qquad (8.19)$$

となる．ところで，熱平衡状態では両辺の和が等しくなるばかりでなく，対応する各項，すなわち $(ij)\to(lm)$ の頻度とその逆の衝突 $(lm)\to(ij)$ の頻度とが等しくなることが知られている．

$$P(lm,\ ij)N(\boldsymbol{v}_i)N(\boldsymbol{v}_j) = P(ij,\ lm)N(\boldsymbol{v}_l)N(\boldsymbol{v}_m) \qquad (8.20)$$

そこで，(8.20)式を熱平衡の条件として要請し，さらに証明は略すが $P(lm,\ ij) = P(ij,\ lm)$であることを用いると，$N(\boldsymbol{v})$に対する条件として

$$N(\boldsymbol{v}_i)N(\boldsymbol{v}_j) = N(\boldsymbol{v}_l)N(\boldsymbol{v}_m) \qquad (8.21\,\mathrm{a})$$

$$\boldsymbol{v}_i + \boldsymbol{v}_j = \boldsymbol{v}_l + \boldsymbol{v}_m, \qquad |\boldsymbol{v}_i - \boldsymbol{v}_j| = |\boldsymbol{v}_l - \boldsymbol{v}_m| \qquad (8.21\,\mathrm{b})$$

を得る．(8.21 b)式は運動量保存と弾性衝突の条件から得られる．このときエネルギーも保存されることはいうまでもない．

熱平衡状態にある気体は重力を無視すれば等方的であるから，$N(\boldsymbol{v})$ は $\boldsymbol{v}$ の方向には依存せず $\boldsymbol{v}$ の絶対値だけの関数となる．したがって，平衡状態の $N(\boldsymbol{v})$ は運動エネルギー $\varepsilon = \frac{1}{2} mv^2$ の関数であって，ε の等しい区間にある分子数はどの区間でもすべて等しい．これを $N(\varepsilon)$ で表すことにし，(8.21 a)式でエネルギーの保存 $\varepsilon_i + \varepsilon_j = \varepsilon_l + \varepsilon_m$ を考慮すれば，$N(\varepsilon)$ は

$$N(\varepsilon_i)N(\varepsilon_0 - \varepsilon_i) = N(\varepsilon_l)N(\varepsilon_0 - \varepsilon_l) \tag{8.22}$$

を満たさなければいけない．ε_0 は運動エネルギーの和である．

(8.22)式の左辺は ε_l を含まず，右辺は ε_i を含まないから，この式の値は ε_i にも ε_l にもよらず，ε_0 だけの関数である．そこで，この関数を $F(\varepsilon_0)$ とすれば

$$N(\varepsilon)N(\varepsilon_0 - \varepsilon) = F(\varepsilon_0) \tag{8.23}$$

となる．この式を ε で微分してから $N(\varepsilon)N(\varepsilon_0 - \varepsilon)$ で割ると，$\varepsilon_0 - \varepsilon = \varepsilon'$ として

$$\frac{1}{N(\varepsilon)}\frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{1}{N(\varepsilon')}\frac{dN(\varepsilon')}{d\varepsilon'} \tag{8.24}$$

を得る．この両辺の値は ε にも ε' にもよらない定数であるから，それを $-\beta$ と置けば

$$\frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = -\beta N(\varepsilon) \tag{8.25 a}$$

$$\therefore \quad N(\varepsilon) = C\exp(-\beta\varepsilon) \tag{8.25 b}$$

のように $N(\varepsilon)$ が求められる．定数 C と β は，$N(\varepsilon)$ の全区間についての和が満たすべき条件とエネルギー等分配則からきめられる．すなわち

$$N = \sum_i N(\varepsilon_i) \tag{8.26 a}$$

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\sum_i \varepsilon_i N(\varepsilon_i)}{\sum_i N(\varepsilon_i)} = \frac{3}{2}kT \tag{8.26 b}$$

である．$N(\varepsilon)$ は ε が大きくなると 0 に近づく関数でなければ和が有限にな

らない．したがって，$\beta > 0$ でなければならない．

まず，(8.26 a)式の条件から考えよう．区間は十分小さいから，$N(\varepsilon_i)$ に区間の体積 $\varDelta$ を掛けて全区間について加え合せたものは $\boldsymbol{v}$ 空間での積分で表せる．

$$N\varDelta = C\int \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m v^2\right)d^3\boldsymbol{v}$$

$$= C\left(\frac{2\pi}{\beta m}\right)^{2/3} \qquad (8.27\ \mathrm{a})^*$$

$$\therefore \quad C = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} N\varDelta \qquad (8.27\ \mathrm{b})$$

つぎに $\langle\varepsilon\rangle$ を計算するのに少し技巧を使うことにしよう．(8.25 b)式で ε が $\exp(-\beta\varepsilon)$ の形で含まれていることに注意すれば

$$\frac{\sum_i \varepsilon_i N(\varepsilon_i)}{\sum_i N(\varepsilon_i)} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\int\exp\left(-\frac{1}{2}\beta m v^2\right)d^3\boldsymbol{v} \qquad (8.28)$$

と表すことができる．(8.27 a) 式を用いて

$$\langle\varepsilon\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(\frac{2\pi}{\beta m}\right)^{3/2} = \frac{3}{2}\beta^{-1}$$

$$\therefore \quad \beta = \frac{1}{kT} \qquad (8.29)$$

を得る．

結局，平衡状態の分布は

$$N(\boldsymbol{v}) = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\varDelta \qquad (8.30)$$

となる．速度が $\boldsymbol{v}$ 付近の点の密度を $Nf(\boldsymbol{v})$ とおくと，$N(\boldsymbol{v}) = Nf(\boldsymbol{v})\varDelta$ であるから

$$f(\boldsymbol{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \qquad (8.31)$$

---

* $\int\exp(-\beta m v^2/2)d^3v = \{\int\exp(-\beta m v_x{}^2/2)dv_x\}^3 = \{(2/\beta m)^{1/2}\int\exp(-x^2)dx\}^3 = (2\pi/\beta m)^{3/2}$

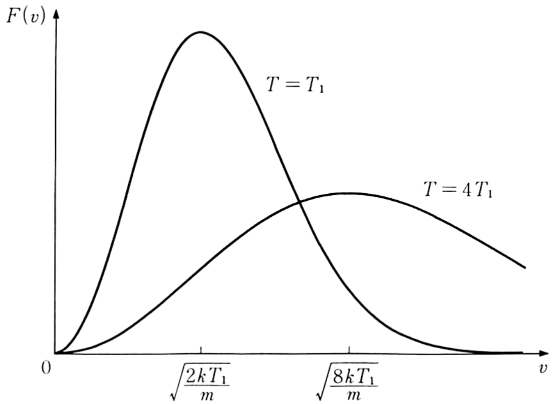
$$\int f(\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{v} = 1 \tag{8.32}$$

である．$f(\boldsymbol{v})$ を**マクスウェルの速度分布関数**という．

上式から，速さが v と $v + dv$ の間にある分子数 dN は，速度空間での体積が $4\pi v^2 dv$ であるから

$$\begin{aligned} dN &= NF(v)dv \\ &= 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^2 dv \end{aligned} \tag{8.33}$$

となる．関数 $F(v)$ は，気体分子の速さ v に対するマクスウェル分布関数といい，8-6図のような形である．



8-6図　分子の速さ v に対するマクスウェル分布関数

[問]　速さについてのマクスウェル分布関数を用いて

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m} \tag{8.34 a}$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \tag{8.34 b}$$

であることを確かめよ．

§8.5　分子運動とエントロピー

前節で見たように，理想気体の熱平衡状態は，分子の運動を統計的に見るならば，与えられた分子数と温度に対して単一の状態である．しかし，統計的に見れば同じでも，速度の区間の中の分子の速度を区別するとすれば非常に多数の状態がある．

いま，i 番目の区間に N_i 個の分子があるとし，この区間の中に速度の違いで区別できる分子の運動状態が G_i 個あるとしよう．もし分子の速度が連続的に変ることができるとすれば，G_i は ∞ になってしまう．しかし，分子のようなミクロな対象を記述する量子力学によれば，分子の速度は飛び飛びの値しかとれないので，G_i は有限な数である．そうすると，この区間にある N_i 個の分子の内の第１の分子の速度には G_i 通りの可能性があり，第２，第３，…の分子についても同じであるから，これらが全部区別できるとすれば，状態の数は $G_i^{N_i}$ 個となる．

ところで，上の数え方では第１，第２，…の分子というように分子を区別しているので，第１の分子の速度が $\boldsymbol{v}_\alpha$ で第２の分子の速度が $\boldsymbol{v}_\beta$ の状態と，これを取りかえて第１が $\boldsymbol{v}_\beta$ で第２が $\boldsymbol{v}_\alpha$ の状態とを別のものとして数えている．しかし，量子力学によれば，同種の分子は全く同じで区別がつかず，これらの状態は別のものでないので，これでは数え過ぎになっている．もし，ある一つの状態で N_i 個の速度が全部違っていれば，上の数え方では N_i 個の分子の速度を入れかえて $N_i!$ 回数えてしまっている．また，もし N_i 個の速度の中に同じものがあれば，数え過ぎの回数は少し違ってくるのであるが，$G_i \gg N_i$ であるので同じ速度をもつ分子が２個以上ある場合は無視できるぐらい少ない．そこで，数え過ぎを直すためには $N_i!$ で割ればよいことになる．

結局，G_i 個の速度を含む区間に N_i 個の分子があるとき微視的に区別できる状態数を W_i とすると

$$W_i = \frac{G_i^{N_i}}{N_i!} \tag{8.35}$$

となる．気体全体を考えると，区間の内のどれか一つで速度が違っていても別の状態となるので，一つの熱平衡状態で微視的に区別できる状態数 W は W_i の積となり

$$W = \prod_i \frac{G_i^{N_i}}{N_i!} \tag{8.36}$$

である．あとでわかるように，W はきわめて大きな数である．

W を計算するには G_i の値が必要になる．G_i は量子力学によって求められるが，これが考えている速度空間での体積 $\varDelta$ に比例することは容易に想像できるであろう．また，G_i は容器の体積 V にも比例する．体積が 2 倍になれば分子の占める位置の可能性も 2 倍になるから，区別できる状態の数 G_i も 2 倍になると考えるのはもっともであろう．比例定数は量子力学によって求められ，分子の質量を m，プランクの定数を h として $(m/h)^3$ となる．これを A で表せば

$$G_i = AV\varDelta \tag{8.37}$$

である．統計をとるときの区間の体積 $\varDelta$ を等しく選んだので，G_i は区間によらず全部同じである．

(8.37) 式を (8.36) 式に代入すれば，$(AV\varDelta)$ のべきが $\sum_i N_i = N$ となるから

$$W = \frac{(AV\varDelta)^N}{\prod_i N_i!} \tag{8.38}$$

を得る．$\ln W$ を計算するために，L が大きい数であるとき $\ln L!$ の近似値を与えるスターリングの公式

$$\ln L! \fallingdotseq L(\ln L - 1) \tag{8.39}$$

を N_i に対して用い，平衡状態での $N_i = N(\boldsymbol{v}_i)$ [(8.30)] を代入すれば

$$\ln W = N\ln(AV\varDelta) - \sum_i Nf(\boldsymbol{v}_i)\varDelta[\ln\{Nf(\boldsymbol{v}_i)\varDelta\} - 1] \tag{8.40}$$

となる．$\sum_i f(\boldsymbol{v}_i)\varDelta = 1$ に注意し，$f(\boldsymbol{v}_i)$ に対して (8.31) 式を用いれば

$$\ln W = N \ln \frac{AV}{N} - N \sum_i f(\boldsymbol{v}_i) \varDelta \ln f(\boldsymbol{v}_i) + N$$
$$= N\left[\ln \frac{AV}{N} - \ln\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} + \sum_i f(\boldsymbol{v}_i) \varDelta \frac{m{v_i}^2}{2kT} + 1\right]$$
$$= N\left(\ln \frac{AV}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi kT}{m} + \frac{5}{2}\right) \tag{8.41}$$

である．ただし，$\sum_i f(\boldsymbol{v}_i) \varDelta \frac{1}{2} m{v_i}^2 = \left\langle \frac{1}{2} m{v_i}^2 \right\rangle = \frac{3}{2} kT$ の関係を利用した．

さて，最後の式を見ると，統計をとるため勝手に選んだ区間の体積 $\varDelta$ は消えており，W が統計のとり方によらない，状態だけできまる量であることがわかる．標準状態（0 °C, 1 気圧）の ^{4}He 1 モルに対して $\ln W$ を計算してみると，おおよそ 9×10^{24} となり，この場合の W は 10 進法で表しておおよそ 4×10^{24} 桁の数である．

この節で考えた量 W は，巨視的には一つと見える状態が，異なる微視的状態の区別にどれだけ目をつぶったことになっているか，を表しているもので，巨視的状態の微視的な多様性の数量的表現ということもできよう．巨視的には区別に目をつぶってしまうのだから，このような量は巨視的記述に関係のないものとなりそうであるが，実は熱力学で最も重要な量の一つであるエントロピーと密接に関係している．

この節では分子の重心運動だけ考え，他の自由度は考慮していないから，上の結果は単原子理想気体を表している．(4.30)式で熱力学的に得られている理想気体のエントロピーを単原子分子の場合にあてはめると，定積モル比熱 c_V が $(3/2)\,R$ であるから n モルの気体に対して

$$S = nR\left(\frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_0} + \ln \frac{V}{V_0}\right) + S_0 \tag{8.42}$$

である．熱力学的に求めたエントロピーは付加定数がきまらないので，温度 T_0，体積 V_0 での値を S_0 としている．

ところで，温度 T_0，体積 V_0 での W の値を W_0 とすれば

$$\ln W - \ln W_0 = N\left(\frac{3}{2}\ln\frac{T}{T_0} + \ln\frac{V}{V_0}\right) \tag{8.43}$$

となるから，$nR = Nk$ に注意すれば，付加定数を別にして

$$S = k \ln W \tag{8.44}$$

である．この関係は単原子分子理想気体に限らず，任意の系のエントロピー S と，巨視的に区別されない微視的状態数 W との間に成り立つ重要な関係であって，統計力学の基礎の一つである．これはボルツマンの偉大な業績であり，**ボルツマンの原理**とよばれる．ウィーンにあるボルツマンの墓碑に“$S = k \log W$”と彫られていることは有名である．

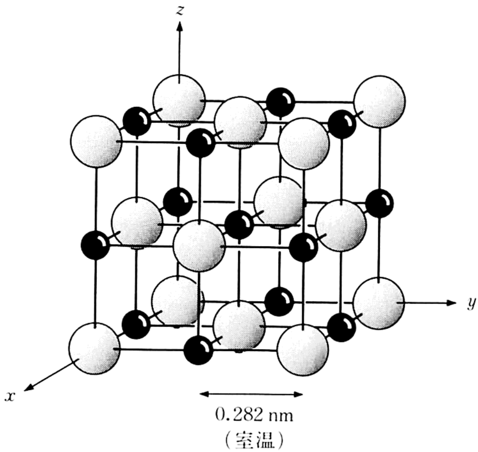
エントロピーの重要な性質の一つは，断熱系で時間とともに増大し，平衡状態で最大となることである．単原子分子理想気体の場合に $\ln W$ の時間変化を調べてみると，平衡状態の分布 (8.30) 式でなければ衝突により N_i が変化して $\ln W$ が増加し，平衡状態で $\ln W$ が最大となることが確かめられる．平衡でない状態は，何らかの意味での制約を過去に受けた影響の残っている状態であって，その制約のために，可能な微視的状態も制限されている．この制約が除かれた後は，微視的状態の可能性が広がり，状態の微視的な多様性を表す量 W が増加するのである．

また，系に何らかの秩序があると，秩序は可能な微視的状態に対する制約となるので，無秩序な状態とくらべて $\ln W$ が小さく，したがって，エントロピーが小さくなる．このような事情から，エントロピーは系の秩序度を表す（小さいほど秩序度が高い）と考えることもできる．

§8.6　固体内の分子運動

結晶の形で存在する固体内では，原子あるいはイオンが規則正しい配列をしている．たとえば，食塩では 8-7 図のように Na^+ と Cl^- とが上下左右前後に等間隔で整列している．これは，イオン間の相互作用エネルギーが最低となる配列であって，この配列から少しでもはずれると元へもどそうとする力

がはたらく．イオンや原子の組合せによって相互作用が違うので，実現する配列はさまざまであるが，復元力がはたらくことは共通している．この復元力によって，各原子はそれぞれにきまった位置から遠く離れることなく，その付近で振動する．これが固体内の分子運動の基本的な形式である．



8－7図　食塩(NaCl)の結晶．黒丸はNa^+，白丸はCl^-を示す．実際には，もっとすき間なしにつまっている．

ところで，注目する原子に復元力をおよぼすのは隣接した原子であるから，注目する原子が振動すれば反作用によって隣接した原子も振動し，結局原子の変位は固体の中を波となって伝わることになる．しかし，取扱いを容易にするために，以下では反作用を無視することにして，原子はおのおの独立に平衡点のまわりで単振動するものとしよう．さらに，原子は一種類だけで復元力も等しく，すべての原子が振動数 ν の 3 次元調和振動子のように振舞うとしよう．固体内の分子運動をこのような特徴をもつものとしてとらえたのを**アインシュタイン模型**という．アインシュタインは，この模型によって低温における固体の比熱の振舞を定性的に説明した．

前に，§8.2 で壁の分子の振動を扱ったとき説明したように，もしエネルギー等分配の法則が成り立てば，単振動の 1 自由度ごとに運動エネルギーと位置エネルギーの平均が $(1/2)kT$ ずつであるから，全エネルギーの平均は kT となる．固体内の原子数を N とすれば，振動の自由度は $3N$ となり*，モルあ

*　細かいことをいうと，固体全体の並進と回転の自由度がそれぞれ 3 であるから，それを差し引いて振動の自由度は $3N-6$ となる．しかし，N が非常に大きな数であるので違いは考えなくてよい．

たり内部エネルギーに $3N_{\mathrm{A}}kT = 3RT$，定積モル比熱に $3R$ の寄与をするはずである．確かに，多くの固体のモル比熱 c_V は室温以上で

$$c_V = 3R \tag{8.45}$$

となる．これを**デュロン‐プティの法則**という．

しかし，どの固体も低温になると比熱が小さくなり，0 K に近づくとほとんど 0 となる．低温では量子的効果が顕著になり，エネルギー等分配則が成り立たなくなるのである．アインシュタインは**プランクの量子仮説**，すなわち“振動数 ν の調和振動子のエネルギーは連続的に勝手な値をとることができず，$h\nu$ ずつ離れた飛び飛びの値に限られる”を用いて，固体の熱容量が低温で小さくなることを示した．以下，この考えにしたがって固体の熱容量を計算してみよう．

調和振動子の最低エネルギーを 0 とすると，エネルギー値は $h\nu$ の整数倍である 0，$h\nu$，$2h\nu$，… に限られる．いま，固体の振動の全エネルギー U が $Mh\nu$ である巨視的状態を考えると，どの振動子の自由度がそれぞれどれだけのエネルギーをもつかによって多数の微視的状態がある．この場合，振動子はその位置と振動の方向によって区別できるので，気体の場合と違って第 1，第 2 の振動子のエネルギーが $n_\alpha h\nu$, $n_\beta h\nu$ であるのと，$n_\beta h\nu$, $n_\alpha h\nu$ であるのとは違う状態である．ただし，n_α，n_β は異なる整数とする．

振動のエネルギーが $nh\nu$ であるのをエネルギー量子が n 個であると考えることにすると，全部で M 個ある量子を $3N$ 個の振動子*に（重複を許して）分配する方法の数がこの場合の微視的状態 W に等しい．この数は，$3N$ 種類のものから重複を許してM個をとり出す組合せの数 ${}_{3N}\mathrm{H}_M$ で与えられる．

$$\begin{aligned} W &= {}_{3N}\mathrm{H}_M = {}_{3N+M-1}\mathrm{C}_M \\ &= \frac{(3N+M-1)!}{(3N-1)!\,M!} \end{aligned} \tag{8.46}$$

*　3 次元調和振動子の x, y, z 方向の運動は全く独立であるから，原子数を N とすれば，独立の振動子の個数は $3N$ である．

ボルツマンの原理(8.44) 式を用いれば

$$S(U) = k[\ln(3N + M)! - \ln(3N)! - \ln M!] \tag{8.47}$$

となる．ここで，N，$M \gg 1$ であるから $3N + M$，$3N$ に対して -1 を無視した．スターリングの公式(8.39)を使って

$$S(U) = k\left[3N \ln\left(\frac{3N + M}{3N}\right) + M \ln\left(\frac{3N + M}{M}\right)\right], \qquad (U = Mh\nu) \tag{8.48}$$

である．U で微分して

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} = \frac{k \ln \dfrac{3N+M}{M}}{h\nu} \tag{8.49}$$

であるから，これを M について解いて

$$U = Mh\nu = \frac{3Nh\nu}{\exp\left(\dfrac{h\nu}{kT}\right) - 1} \tag{8.50 a}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3Nk\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{\exp\left(\dfrac{h\nu}{kT}\right)}{\left\{\exp\left(\dfrac{h\nu}{kT}\right) - 1\right\}^2} \tag{8.50 b}$$

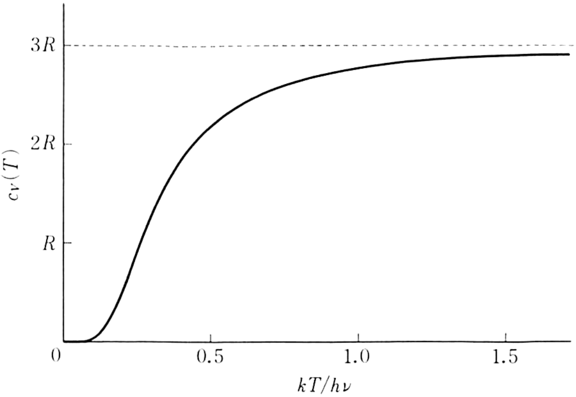
を得る．

(8.50 b)式で $N = N_A$ と置けば定積モル比熱 c_V となる．この量は温度によってどのように変るだろうか．$x \ll 1$ のとき，$\exp(x) = 1 + x + \cdots$ と近似でき，$x \gg 1$ では $\exp(x) \gg 1$ だから

$$c_V = 3R \qquad (kT \gg h\nu) \tag{8.51 a}$$

$$c_V = 3R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \qquad (kT \ll h\nu) \tag{8.51 b}$$

となり，高温($kT \gg h\nu$)ではデュロン - プティの法則にしたがい，低温($kT \gg h\nu$)では急速に 0 に近づくことがわかる．8 - 8 図からわかるように，kT がエネルギー量子 $h\nu$ と同程度かそれ以下になると量子効果が現れ，エネル



8-8図　アインシュタインの理論による固体の定積モル比熱の温度変化

ギー等分配則が成り立たなくなる.

§8.2で, 分子の振動を普通の温度では考えなくてよいことを述べた. 一般に, 振動数 ν の調和振動子の平均エネルギーは, (8.50 a)式からわかるように, $h\nu/[\exp(h\nu/kT)-1]$ となる. 分子振動の振動数 ν はかなり大きく, ふつう $h\nu/kT \gg 1$ が成り立つので, 分子振動の平均エネルギーは kT にくらべてはるかに小さくなる.

問　　題

1. 分子の速さ v の分布関数を用いてつぎの量を求めよ.

(a)　分布関数 $F(v)$ が最大となる速さ v_m

(b)　$\langle v \rangle$

(c)　$\sqrt{\langle v^2 \rangle}$

(d)　$\langle v^4 \rangle$

2. 熱平衡状態にある理想気体の中の2つの分子に注目し, その速度を $\boldsymbol{v}'$, $\boldsymbol{v}''$ とすると, 重心速度は $\boldsymbol{V}_G = (\boldsymbol{v}' + \boldsymbol{v}'')/2$, 相対速度は $\boldsymbol{v}_r = \boldsymbol{v}'' - \boldsymbol{v}'$ で与えられる.

変数を$(\boldsymbol{v}', \boldsymbol{v}'')$から，$(\boldsymbol{V}_G, \boldsymbol{v}_r)$に変換すると，速度空間の微分体積に対して$d\boldsymbol{v}'d\boldsymbol{v}'' = d\boldsymbol{V}_G d\boldsymbol{v}_r$であることを確かめ，$\boldsymbol{V}_G$と$\boldsymbol{v}_r$の分布関数$f_2(\boldsymbol{V}_G, \boldsymbol{v}_r)$が次式で与えられることを示せ．

$$f_2(\boldsymbol{V}_G, \boldsymbol{v}_r) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 \exp\left(-\frac{m\boldsymbol{V}_G{}^2}{kT} - \frac{m\boldsymbol{v}_r{}^2}{4\,kT}\right)$$

3．問題2の分布関数を用いて，相対速度の大きさの平均値

$$\langle v_r \rangle = \int |\boldsymbol{v}_r| f_2(\boldsymbol{V}_G, \boldsymbol{v}_r) d\boldsymbol{V}_G d\boldsymbol{v}_r$$

を求め，1分子の速さの平均値$\langle v \rangle$(8.34 b)式と比較してみよ．また，重心運動と相対運動のエネルギーの平均値をそれぞれ計算せよ．

4．量子力学によれば，電磁波は粒子（光量子）の集まりとみることができる．光量子は常に光速度cで進み，振動数がνならば，運動量は大きさが$h\nu/c$で進行方向を向いたベクトルであり，エネルギーは$h\nu$である．一辺Lの立方体の空室の中にある光量子が空室の壁に衝突すると，鏡面で反射されるように方向を変えるとする．

（a）振動数がνで方向余弦が(l, m, n)の方向に進む光量子が，x軸に垂直な面に衝突するとき壁に与える力積はいくらか．

（b）x軸に垂直な面の一方に毎秒何回衝突するか．

（c）力積をすべての光量子について加え合せれば，圧力pは次式で与えられることを確かめよ．

$$pL^2 = \frac{\sum_i h\nu_i l_i{}^2}{L}$$

（d）等方性を仮定し，x，y，z軸に垂直な面の圧力を平均すれば，単位体積当りの放射エネルギーをeとして，

$$p = \frac{e}{3}$$

となることを導け．

5．速度区間内に，速度の異なる分子状態がG_i個あり，区別のできない分子がN_i個分布しているとき，微視的に可能な状態数W_iは

$$W_i = \frac{(G_i + N_i - 1)!}{N_i!(G_i - 1)!}$$

で与えられることを示せ．$G_i \gg N_i$ であれば，W_i は(8.35)式のように近似できることを確かめよ．

6．磁性体の模型として，それぞれ大きさ m の磁気モーメントをもつ原子が体積 V の中の N 個のきまった位置を占めている体系を考えよう．各原子の状態は，磁気モーメントが磁場に平行な状態と反平行な状態の 2 通りだけで，そのエネルギーは磁場強度を $\mathscr{H}$ としてそれぞれ $-m\mathscr{H}$，$m\mathscr{H}$ であるとする．系の巨視的状態は系のエネルギー U (各原子のエネルギーの総計) で区別されるとして，$U = -Lm\mathscr{H}$ $(L > 0)$ であるような状態に対する微視的状態の数は

$$W(U) = \frac{N!}{\left(\frac{N+L}{2}\right)!\left(\frac{N-L}{2}\right)!}$$

で与えられることを示せ．

7．問題 6 の結果とボルツマンの原理とを用いて，U と温度 T の関係を求めよ．また，この系の磁化 $M = Lm/\mu_0 V = -U/(\mu_0 \mathscr{H} V)$ から等温磁化率を求め，$m\mathscr{H} \ll kT$ のとき，キュリーの法則が導かれることを示せ．



1 杯の水割りに…

畏友 K 君と，水割りを手に雑談を楽しんでいたときのこと．K 君が笑いながら，「クレオパトラの体に含まれていた水が地球の水圏に完全に混ざったとして，この 1 杯の水割りの中にその水の分子がいくつぐらい入っていると思う？」と言い出した．当時，いろいろの物質が環境へ拡散していく問題に関心のあった K 君が，問題を考えているうちに感得した“分子感覚”とでもいうものを伝えるための質問だったらしい．しかし，こちらは度肝を抜かれてしまって，何と返事をしたか，とんと覚えていない．

地球が狭くなったと言っても，人間 1 人とくらべると桁違いに大きいことは日々経験するところである．地球の水圏の水は，地表全面にならして 3000 メートルくらいの深さになるだろうから，その量はおよそ 10^{18} トン．それとくらべると，人間 1 人に含まれる水は体重の 70 %として 40 キログラムくらいでわずか (3×10^{19}) 分の 1 にすぎない．人間 1 人は，地球とくらべて何と小さいものかと痛感する．だが，ここで分子の微細さ，アボガドロ数の大きさのために大逆転が起こる．1 杯の水割りには氷を別にしても水が 5 モルはあるだろうから，“クレオパトラの水分子”は $5 \times 6 \times 10^{23}/3 \times 10^{19} = 10^5$，十万個ということになる．

クレオパトラから 10^5 個なら，シーザーだって 10^5 個，アントニウスも，オクタヴィアヌスも，待った，古今東西ありとあらゆる佳人英雄豪傑貴顕天才聖哲秀才才媛文豪剣豪駿足巧打名優美声名人上手それぞれから 10^5個ずつ贈られた水の分子がこの 1 杯の水割りに含まれているのだ．飲むほどに胸震え心躍るのもむべなるかな．K 君，乾杯．

付録　偏微分公式

§A.1　偏微分係数の定義

2つ以上の変数の関数が変数値の微小な変化に対してどのように変るかを知るには，ある一つの変数を除きすべての変数を一定にした上で，その変数の変化に対する関数の変化率を求め，すべての変数のそれぞれについてこの変化率がわかれば十分である．

いま，y を n 個の変数 x_1，x_2，…，x_n の関数とする．

$$y = f(x_1,\ x_2,\ \cdots,\ x_n) \tag{A.1}$$

このとき，関数 y の変数 x_i に関する偏微分係数は

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} = \lim_{\delta\to 0}\frac{f(x_1, x_2, \cdots, x_i+\delta, \cdots, x_n) - f(x_1, x_2, \cdots, x_i, \cdots, x_n)}{\delta} \tag{A.2}$$

$$(i = 1, 2, \cdots, n)$$

で定義される．x_i 以外の変数を一定にすれば，y は x_i だけの関数となる．(A.2)式はその関数の微分係数にほかならない．この係数は x_i のどの値のところで考えるかによって違った値になるのが普通である．すなわち，x_i の関数である．また，x_i 以外の変数をどの値で一定にしておくかによっても違うから，これらの変数の関数にもなっている．

この関数を p_i とすれば

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} = p_i(x_1, x_2, \cdots, x_i, \cdots, x_n) \tag{A.3}$$

であり，関数 y の x_i に関する偏導関数という．偏導関数 $p_i(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ の偏微分係数は，(A.2) 式で関数 f として偏導関数 p_i を考えたものであり，元の関数 f の2次の偏微分係数という．

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x_i \partial x_k} = \frac{\partial p_i}{\partial x_k} \qquad (i, k = 1, 2, \cdots, n) \tag{A.4}$$

これらもまた，一般に変数 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ の関数であり，その偏微分係数を求めるこ

とにより，さらに高次の偏微分係数を考えることができる．関数の変数 x_i に関する偏微分係数を求めることを，x_i で偏微分するということにする．

証明は略すが，元の関数 f が特別に変った関数でなければ，2次以上の偏微分係数の値は偏微分の順序によらない．たとえば，2次の偏微分係数の場合に

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x_i \partial x_k} = \frac{\partial^2 y}{\partial x_k \partial x_i} \qquad \left(\frac{\partial p_i}{\partial x_k} = \frac{\partial p_k}{\partial x_i}\right) \tag{A.5}$$

が成り立つ．

さて，変数の値が $(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ のときの偏微分係数 $\partial y/\partial x_i$ $(i = 1, 2, \cdots, n)$ がわかっていれば，変数の勝手な微小変化 $\varDelta x_i$ $(i = 1, 2, \cdots, n)$ に対する y の変化はつぎのように表せる．

$$\varDelta y = \frac{\partial y}{\partial x_1} \varDelta x_1 + \frac{\partial y}{\partial x_2} \varDelta x_2 + \cdots + \frac{\partial y}{\partial x_n} \varDelta x_n + R \tag{A.6}$$

ここで，R は微小量 $\varDelta x_1, \varDelta x_2, \cdots, \varDelta x_n$ について2次以上の量であり，その前にある $\varDelta x_1, \varDelta x_2, \cdots, \varDelta x_n$ の1次の量にくらべてさらに微小な量である．(A.6) 式を微小量の一つで割って極限をとり微小量の間の比を求めるときに R は寄与しないから，このような極限をとることを予想しているなら R は無視してよい．このような意味で R を無視し，微小量の1次の量だけを残した関係式では，$\varDelta y, \varDelta x_1, \varDelta x_2, \cdots, \varDelta x_n$ の代りに $dy, dx_1, dx_2, \cdots, dx_n$ を用いる．すなわち

$$dy = \frac{\partial y}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial y}{\partial x_2} dx_2 + \cdots + \frac{\partial y}{\partial x_n} dx_n \tag{A.7}$$

は，微小量を0に近づけるとき，微小量に比例する変化量の間に成り立つ関係を表す．(A.7)式の右辺を y の全微分という．

このような形で表すと，x_i 以外の変数を一定に保てば dx_i 以外は0であるから

$$dy = \frac{\partial y}{\partial x_i} dx_i \tag{A.8}$$

となる．そこで dy, dx_i を普通の数のようにみなして比を計算すれば(簡単にいうなら両辺を dx_i で割って)，関数 y の変数 x_i に対する変化率 $\partial y/\partial x_i$ が得られる．

偏微分係数の意味を具体的につかむため，2変数の場合を考えよう．変数を x, y，関数を z とし，その関数形を $z(x, y)$ とする．(x, y) を平面上の座標とすれば，

変数値の組 (x, y) はこの平面上の 1 点を表すから，平面上の各点に対して関数値 $z(x, y)$ が対応している．関数値を高さとみなせば，関数関係は山あり谷ありの地形を表しているとみることができる．関数 z の x に関する偏微分係数 $\partial z/\partial x$ は，y を一定に保つときの z と x との関係から求められる．この関係は，一定に保つ y の値を y_1 とすれば地形を $y = y_1$ の平面で切った断面の形で表される．したがって，この断面の勾配が $y = y_1$ における偏微分係数 $\partial z/\partial x$ を与えることになる．上の地形のたとえで，x の正方向を東，y の正方向を北とすれば，その場で真東へ進む道の勾配が $\partial z/\partial x$ で，真北へ進む道の勾配が $\partial z/\partial y$ となる．

§A.2　偏微分係数の関係式

いくつかの変数 $x, y, z, t, \cdots$ があって，そのうち独立して変化できる変数（独立変数）が n 個あるとしよう．n 個以外の変数は独立変数の関数であり，従属変数という．以下では $n = 2$ の場合を例として説明するが，n が 3 以上の場合にどうなるかは容易にわかるだろう．

x, t を独立変数とすると，従属変数 $y, z, \cdots$ は x, t の関数である．すなわち，$y = y(x, t), z = z(x, t), \cdots$ と表せる．従属変数の一つ，たとえば y の全微分は

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t dx + \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x dt \tag{A.9}$$

となる．独立変数 x に関する偏微分係数は $\partial y/\partial x$ と書けば明らかだが，後の例でわかるように，もう一つの独立変数が何であるかによって偏微分係数の値が違ってくる．そこで，必要があれば $(\partial y/\partial x)_t$ のように他の独立変数を括弧の右下に示す．

さて，(A.9) 式は互いに独立ではない 3 つの変数 x, y, t の微小変化 dx, dy, dt の間の関係を表していると考えられる．この関係はどの変数を独立変数あるいは従属変数と見るかによらない．いま，x と y の役割をとりかえて，y，t を独立変数，x を従属変数とすると，x の y に関する偏微分係数 $(\partial x/\partial y)_t$ は，(A.9) 式で dt を 0 としたときの dx と dy の比から求められる．簡単にいうならば，(A.9) 式で $dt = 0$ とし両辺を dy で割って

$$1=\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_t$$

$$\therefore\quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_t=\frac{1}{\left(\dfrac{\partial y}{\partial x}\right)_t} \tag{A.10}$$

を得る．この関係は，普通の微分（常微分）の場合に，関数 $y(x)$ の微分係数 dy/dx とその逆関数 $x(y)$ の微分係数 dx/dy の間に成り立つ関係

$$\frac{dx}{dy}=\frac{1}{\dfrac{dy}{dx}} \tag{A.11}$$

とよく似ている．（A.10）式を導くとき，第2の独立変数 t は一定にしているから，常微分の場合（1変数の場合）と同じになるのは当然ともいえよう．

つぎに，（A.9）式で x，y を独立変数，t を従属変数と考え，dy を0として dt と dx の比を求めれば $(\partial t/\partial x)_y$ が得られる．

$$0=\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t+\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y \tag{A.12}$$

（A.10）式を用いて書き直せば

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_y\left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_x=-1 \tag{A.13}$$

となる．

ここでは，3つの変数 x, y, t の役割を入れかえた関係を考えたが，第4の変数 z を独立変数とする場合を考えてみよう．x, t の代りに x, z を独立変数とすれば，t は従属変数だから

$$dt=\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_z dx+\left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_x dz \tag{A.14}$$

と表せる．（A.14）式を（A.9）式に代入して

$$dy=\left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t+\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_z\right]dx+\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x\left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_x dz \tag{A.15}$$

となるから，これより

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z=\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t+\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_z \tag{A.16}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_x \qquad (A.17)$$

が得られる．(A.17) 式に現れる偏微分係数はどれももう一つの独立変数 x を一定にしたものだから，結局 1 変数のときと同じになり，1 変数の関数のときの公式 $dy/dz = (dy/dt)(dt/dz)$ と似た形になっている．

また，(A.16) 式を見ると，この節の初めにいったように，同じ $\partial y/\partial x$ でも他の独立変数が z のときと t のときとで違いがあり，右辺第 2 項だけの差があることがわかる．この理由はつぎのとおりである．関数 $y(x, t)$ の t に $t(x, z)$を代入して $y(x, t(x, z))$と書くと，y が x と z の関数であることがはっきりする．そこで x を変化させると t も変るので，それによる余分な y の変化が加わるのである．この余分な変化分が (A.16) 式の右辺第 2 項である．また，幾何学的に表せば，z を一定にして x を変えるのは (x, t) 平面上で $z(x, t) =$ 一定 の曲線の接線に沿って変化させることである．接線の x 軸に対する勾配は $(\partial t/\partial x)_z$ であるから，x の微分 dx に t の微分 $dt = (\partial t/\partial x)_z dx$ がともない，この dt を通しての y の変化分が (A.16) 式の右辺第 2 項にあたる．

終りに，この節で得られた関係式を公式の形にまとめておこう．

[公式 I]　$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_t = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t} \qquad [(A.10)]$$

[公式 II]　$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_y \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_x = -1 \qquad [(A.13)]$$

[公式 III]　$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t + \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_z \qquad [(A.16)]$$

[公式 IV]　$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_x \qquad [(A.17)]$$

§A.3 テイラー展開

関数 $y(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ の差分 $y(\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_n) - y(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ が変数の差分 $\xi_1 - x_1, \xi_2 - x_2, \cdots, \xi_n - x_n$ のべき級数で表されるとする．

$$\begin{aligned} &y(\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_n) - y(x_1, x_2, \cdots, x_n) \\ &\quad = \sum_i A_i(\xi_i - x_i) + \sum_i\sum_j B_{ij}(\xi_i - x_i)(\xi_j - x_j) \\ &\qquad + \sum_i\sum_j\sum_k C_{ijk}(\xi_i - x_i)(\xi_j - x_j)(\xi_k - x_k) + \cdots \end{aligned} \tag{A.18}$$

この展開の係数 $A_i, B_{ij}, C_{ijk}, \cdots$ は y の $(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ における偏微分係数で表される．このことは，つぎのようにして確かめられる．まず，(A.18) 式の両辺で $x_1, x_2, \cdots, x_n$ を固定すれば，両辺は $\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_n$ の関数と考えられることに注意しよう．そこで，両辺を ξ_i で偏微分したのち，$\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_n$ をそれぞれ $x_1, x_2, \cdots, x_n$ とおく．左辺の ξ_i に関する偏微分係数を定義 (A.1) 式にしたがって計算すれば，y の $\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_n$ における偏微分係数となる．次いで，$\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_n$ を $x_1, x_2, \cdots, x_n$ とおけば，$x_1, x_2, \cdots, x_n$ での偏微分係数が得られる．つぎに，右辺を ξ_i で偏微分して $\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_n$ を $x_1, x_2, \cdots, x_n$ とおくと，微分の結果，$(\xi - x)$ を1つも含まない，定数となる項だけが0でないから，A_i だけが残る．したがって

$$A_i = \frac{\partial y}{\partial x_i} \tag{A.19}$$

となる．

つぎに，B_{ij} を求めるには，(A.18) 式を ξ_i, ξ_j で偏微分してから $\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_n$ を $x_1, x_2, \cdots, x_n$ とおく．$i \neq j, i = j$ のときにそれぞれ

$$B_{ij} + B_{ji} = \frac{\partial^2 y}{\partial x_i \partial x_j} \qquad (i \neq j) \tag{A.20 a}$$

$$2B_{ii} = \frac{\partial^2 y}{\partial {x_i}^2} \tag{A.20 b}$$

となる．(A.18) 式で，B_{ij} と B_{ji} は両方とも $(\xi_i - x_i)(\xi_j - x_j)$ の係数であるから，和が変らない限りそれぞれを勝手に選んでも式の値は変らない．そこで，$B_{ij} = B_{ji}$ とすると，(A.20 a)，(A.20 b) 式をまとめて

$$B_{ij} = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 y}{\partial x_i \partial x_j} \tag{A.21}$$

となる．C_{ijk} や，もっと高次の展開係数を求めることも同じようにしてできる．添字を交換しても変らないように係数を選ぶことにすれば，3次の展開係数は

$$C_{ijk}=\frac{1}{3!}\frac{\partial^3 y}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k} \tag{A.22}$$

となる．

問 題 解 答

第 1 章

1. 温度計の示度を T_f，接触前の示度を T_i，熱容量を C_{TM} とし，求める物体の温度を T，熱容量を C とすれば，

$$C(T-T_f)=C_{TM}(T_f-T_i)$$

より，

$$T=T_f+\frac{C_{TM}}{C}(T_f-T_i)$$

2. h と $h+dh$ の間にある空気にはたらく力のつり合いは，単位面積当り

$$(p+dp)+g\rho\,dh=p$$

となり，与式を得る．高さ h にある空気の状態方程式

$$p(h)=\frac{\rho(h)}{M}RT$$

を代入して

$$\frac{dp}{dh}=-\frac{Mg}{RT}p$$

地表の圧力を p_0 として

$$p(h)=p_0\exp\left(-\frac{Mg}{RT}h\right)$$

$$\therefore\quad h_0=\frac{RT}{Mg}\ln 2\cong 5.7\,\mathrm{km}$$

3. (a) $\kappa_T=\dfrac{1}{p}$,　　$\alpha=\dfrac{1}{T}$,　　$\beta=\dfrac{p}{T}$;　　$\beta\kappa_T=\dfrac{1}{T}$

(b)

$$\kappa_T=\frac{1}{p+\dfrac{n^2a}{V^2}-\dfrac{2n^2a}{V^3}(V-nb)}\frac{V-nb}{V}$$

$$\alpha=\frac{1}{p+\dfrac{n^2a}{V^2}-\dfrac{2n^2a}{V^3}(V-nb)}\frac{nR}{V}$$

$$\beta=\frac{nR}{V-nb}$$

$$\beta\kappa_T=\frac{1}{p+\dfrac{n^2a}{V^2}-\dfrac{2n^2a}{V^3}(V-nb)}\frac{nR}{V}$$

4. モル体積を v として

$$p=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v^2}=\frac{RT}{v}+\frac{RT}{v^2}b-\frac{a}{v^2}+\cdots=\frac{RT}{v}\left(1+\frac{b-\dfrac{a}{RT}}{v}+\cdots\right)$$

$$b_2(T)=b-\frac{a}{RT}$$

$$b-\frac{a}{RT_J}=0, \qquad \therefore \quad T_J=\frac{a}{Rb}$$

5. (a) 付録の［公式II］，［公式 I ］により，

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\sigma=-\frac{1}{\left(\dfrac{\partial T}{\partial\sigma}\right)_L\left(\dfrac{\partial\sigma}{\partial L}\right)_T}=-\frac{\left(\dfrac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_L}{\left(\dfrac{\partial\sigma}{\partial L}\right)_T}=-\frac{L}{T}\frac{1-\left(\dfrac{L_0}{L}\right)^2}{1+\left(\dfrac{L_0}{L}\right)^2}$$

$L \geqq L_0$ であるから $(\partial L/\partial T)_\sigma \leqq 0$．膨張率は負で，$L=L_0$ で 0 になる．

(b)

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial L}\right)=\frac{A}{L_0}\left\{1+\left(\frac{L_0}{L}\right)^2\right\}$$

$$\frac{\partial}{\partial L}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)=\frac{A}{L_0}+\frac{AL_0}{L^2}$$

右辺が等しいから，$d\sigma$ は全微分である．

$$\sigma=\int_{L_0}^{L}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial L}\right)_T dL+\sigma(L_0, T)=\frac{ATL}{L_0}\left\{1-\left(\frac{L_0}{L}\right)^2\right\}$$

$$(\because \quad \sigma(L_0, T)=0)$$

6.

$$f_M\, dM+f_{\mathscr{H}}\, d\mathscr{H}+f_T\, dT=0$$

$$\left(\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial T}\right)_M=-\frac{f_T}{f_{\mathscr{H}}}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial\mathscr{H}}\right)_T=-\frac{f_{\mathscr{H}}}{f_M}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}=-\frac{f_T}{f_M}$$

$$\therefore \quad \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}=-\left(\frac{\partial M}{\partial\mathscr{H}}\right)_T\left(\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial T}\right)_M$$

第 2 章

1. 斜面 1 m ごとに鉛直に 0.5 m 下る．スキーヤーのポテンシャルエネルギーの減少分だけ雪面に仕事をする．潜熱は約 79.7 cal/g であるから，

$$\frac{60 \times 9.8 \times 0.5}{79.7 \times 4.19} = 0.88\ \mathrm{g}$$

2. 外からの仕事

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p(T_\mathrm{e}, V)dV$$

外からの熱

$$Q = U(T_\mathrm{e}, V_2) - U(T_\mathrm{e}, V_1) + \int_{V_1}^{V_2} p(T_\mathrm{e}, V)dV$$

3.

$$d'Q = dU + p\,dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]dV$$

一般の準静的過程では，$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\text{過程}} dT$ である．これを上式に代入して

$$\left(\frac{d'Q}{dT}\right)_{\text{過程}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\text{過程}}$$

等圧過程では

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = \frac{C_p - C_V}{\alpha V}$$

熱容量をすべて単位質量当りの比熱に直して

$$c = c_V + \frac{c_p - c_V}{\alpha V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\text{過程}}$$

4. (a) $d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right]dV = 0$ （断熱変化）

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{断熱}} = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p}{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V}$$

(b) $d'Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]dp$

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(c)

$$k_{\text{断熱}} = V\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p}{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V}$$

$$= V\frac{C_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}\frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}$$

$$= -V\frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{C_p}{C_V}k_T$$

5. $$d'Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]dp = 0$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{\text{断熱}} = -\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{C_p}$$

問題3で導いたように

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = (C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{\text{断熱}} = -\frac{C_p - C_V}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p - C_V}{C_p}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

6. 空気を理想気体として，

$$T = T_0\left(\frac{p}{p_0}\right)^{1-1/\gamma}$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} = \frac{2.5\,R + R}{2.5\,R} = \frac{7}{5}$$

$$T = 290 \times 10^{2/7} \cong 560\ \mathrm{K}$$

断熱過程であるから

$$W = \Delta U = c_V(T - T_0) = 2.5 \times 8.31 \times (560 - 290)$$
$$= 5.61 \times 10^3\ \mathrm{J/mol}$$

7. $$d'Q = C_M\,dt - \mu_0\mathscr{H}\,dM$$

キュリーの法則から $\mathscr{H} = \dfrac{MT}{C_\chi}$.

$$C_M\frac{dT}{T} - \frac{1}{C_\chi}\mu_0 M\,dM = 0$$

$$C_M \ln\frac{T}{T_0} - \frac{\mu_0}{2C_\chi}(M^2 - M_0{}^2) = 0$$

$$T = T_0 \exp\left[\frac{\mu_0}{2C_M C_\chi}(M^2 - M_0{}^2)\right]$$

$$\mathscr{H} = \frac{MT}{C_\chi} = \frac{MT_0}{C_\chi}\exp\left[\frac{\mu_0}{2C_M C_\chi}(M^2 - M_0{}^2)\right]$$

第 3 章

1. 熱源の温度が異なるから，高温の熱源から低温の熱源へ熱を移すだけという変化が可能である．この変化により，低温の熱源が機関に与えた熱に等しい熱を移し，低温の熱源を元の状態へもどすことができる．この結果，正味の変化は，高温の熱源から熱をとり，これと等量の仕事をしただけということになり，トムソンの原理に反する．

2.　ジュール‐トムソンの過程で，理想気体に起こった変化は，$(p,\ T)$ で状態を表せば $(p_1,\ T) \to (p_2,\ T)\ (p_1 > p_2)$，外からの仕事も熱も 0 である．仮に，この過程が可逆であるとすると，外部に仕事や熱による変化を残すことなく $(p_2,\ T) \to (p_1,\ T)$ の変化が可能となる．この変化と，温度 T の熱源から熱を受け取りながら準静等温的に $(p_1,\ T) \to (p_2,\ T)$ と膨張する過程とを組み合せると，熱源から受け取った熱と等量の仕事をする以外に何の変化も残さぬサイクルが可能となり，トムソンの原理に反する．したがって，可逆と仮定したことは誤りであって，不可逆である．

3.　理想気体の断熱過程では $TV^{\gamma-1} = \text{const}$．したがって，

$$\frac{T_{\mathrm{C}}}{T_{\mathrm{D}}} = \frac{T_{\mathrm{B}}}{T_{\mathrm{A}}} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_{\mathrm{C}} - T_{\mathrm{B}}}{T_{\mathrm{D}} - T_{\mathrm{A}}}$$

（a）　$Q = nc_V(T_{\mathrm{C}} - T_{\mathrm{B}}),\qquad Q' = nc_V(T_{\mathrm{D}} - T_{\mathrm{A}})$

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{T_{\mathrm{C}} - T_{\mathrm{B}}}{T_{\mathrm{D}} - T_{\mathrm{A}}} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

（b）　$W_{\mathrm{AB}} = \varDelta U = nc_V(T_{\mathrm{B}} - T_{\mathrm{A}})$　　（外から系へ）

$W_{\mathrm{CD}} = nc_V(T_{\mathrm{C}} - T_{\mathrm{D}})$　　（系から外へ）

（c）　$\eta = \dfrac{W}{Q} = \dfrac{W_{\mathrm{CD}} - W_{\mathrm{AB}}}{Q} = \dfrac{(T_{\mathrm{C}} - T_{\mathrm{B}}) - (T_{\mathrm{D}} - T_{\mathrm{A}})}{T_{\mathrm{C}} - T_{\mathrm{B}}} = 1 - \left(\dfrac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$

（d）

$$\gamma = \frac{7}{5}$$

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{9}\right)^{2/5} \cong 1 - 0.415 = 0.585$$

4.　冷凍機のはたらきをする可逆的なサイクルで，低温の熱源から受け取る熱 Q'，外からの仕事 W，高温の熱源への熱 Q は，可逆であるから，逆サイクルである熱機関の場合の熱・仕事とくらべると授受が反対になるだけで大きさは同じである．

$$\frac{W}{Q} = \frac{Q - Q'}{Q} = \frac{T_{\mathrm{e}} - T_{\mathrm{i}}}{T_{\mathrm{e}}}\qquad \text{より，}\qquad \frac{Q'}{Q} = \frac{T_{\mathrm{i}}}{T_{\mathrm{e}}}$$

$$\frac{W}{Q'} = \frac{T_{\mathrm{e}} - T_{\mathrm{i}}}{T_{\mathrm{i}}}$$

冷凍機を定常的にはたらかせているとき，W，Q' を単位時間当りの仕事，熱とすれば，もれてくる熱を外部へ移して温度を一定に保つためには

$$Q' = C_Q(T_{\mathrm{e}} - T_{\mathrm{i}})$$

$$\therefore\quad W = C_Q\frac{(T_{\mathrm{e}} - T_{\mathrm{i}})^2}{T_{\mathrm{i}}}$$

5.　(2.38) 式より，磁性体が外にする仕事は

$$d'W = -\mu_0\mathscr{H}\,dM$$

(a) $W_{AB}^{(1)} = -\mu_0\int_{M_A}^{M_B}\mathscr{H}\,dM = -\mu_0\int_{\mathscr{H}_A}^{\mathscr{H}_B}\mathscr{H}f_1'(\mathscr{H})d\mathscr{H}$

$$= -\mu_0\left\{[\mathscr{H}f_1(\mathscr{H})]_{\mathscr{H}_A}^{\mathscr{H}_B} - \int_{\mathscr{H}_A}^{\mathscr{H}_B}f_1(\mathscr{H})d\mathscr{H}\right\}$$

$$= -\mu_0(\mathscr{H}_B M_B - \mathscr{H}_A M_A) + \mu_0\int_{\mathscr{H}_A}^{\mathscr{H}_B}f_1(\mathscr{H})d\mathscr{H}$$

(b) $A \xrightarrow{f_1} B \xrightarrow{f_2} A$ のときの正味の仕事は

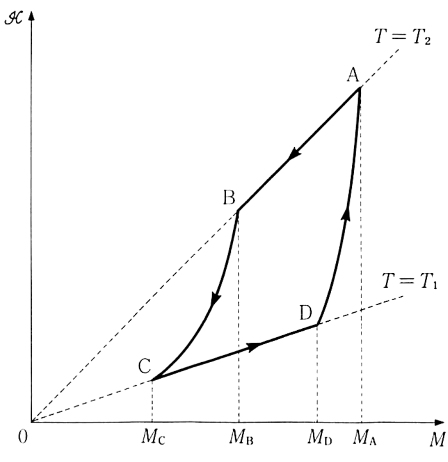
$$W_{1,2} = \mu_0\int_{\mathscr{H}_A}^{\mathscr{H}_B}[f_1(\mathscr{H}) - f_2(\mathscr{H})]d\mathscr{H} < 0$$

正味の仕事が正になるのは $A \xrightarrow{f_2} B \xrightarrow{f_1} A$ のときである．

6. 等温変化は(1.32)式により，$\mathscr{H} = (T/C_\chi)M$．断熱変化は第2章問題7の解から

$$\mathscr{H} = \frac{T_0}{C_\chi}M\exp\left[\frac{\mu_0}{2C_M C_\chi}(M^2 - M_0{}^2)\right]$$

カルノーサイクルはA‐1図のようなループになる．変化の向きは正味の仕事が正となるようにとる．(外への仕事が $-\mu_0\mathscr{H}\,dM$ であることに注意．)



A‐1図

① A → B　仕事(外へ)　$W_{AB} = \dfrac{\mu_0 T_2}{2C_\chi}(M_A{}^2 - M_B{}^2)$

熱(熱源から)　$Q = W_{AB}$

② B → C　仕事(外へ)　$W_{BC} = U(T_2) - U(T_1)$

③ C → D 仕事(外から) $W_{CD} = \dfrac{\mu_0 T_1}{2C_\chi}(M_D{}^2 - M_C{}^2)$

熱(熱源へ) $Q' = W_{CD}$

④ D → A 仕事(外から) $W_{DA} = U(T_2) - U(T_1)$

第2章問題7の解の断熱変化での T と M の関係から

$$\frac{T_2}{T_1} = \exp\left[\frac{\mu_0}{2C_M C_\chi}(M_B{}^2 - M_C{}^2)\right] = \exp\left[\frac{\mu_0}{2C_M C_\chi}(M_A{}^2 - M_D{}^2)\right]$$

$$M_B{}^2 - M_C{}^2 = M_A{}^2 - M_D{}^2 \quad \text{より} \quad M_A{}^2 - M_B{}^2 = M_D{}^2 - M_C{}^2$$

$$W = W_{AB} + W_{BC} - W_{CD} - W_{CA} = \frac{\mu_0}{2C_\chi}(T_2 - T_1)(M_A{}^2 - M_B{}^2)$$

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

第 4 章

1. 一般のサイクルに対するクラウジウスの不等式で，Q_i が正（熱源から熱を吸収）の項と負（熱源に熱を放出）の項とに分ければ，

$$\sum_i^{\text{正}} \frac{Q_i}{T_i} - \sum_i^{\text{負}} \frac{|Q_i|}{T_i} \leqq 0, \qquad \therefore \quad \frac{\displaystyle\sum_i^{\text{負}} \frac{|Q_i|}{T_i}}{\displaystyle\sum_i^{\text{正}} \frac{Q_i}{T_i}} \geqq 1$$

ところで，

$$\frac{1}{T_{\min}} \geqq \frac{1}{T_i} \geqq \frac{1}{T_{\max}}$$

だから

$$\sum_i^{\text{正}} \frac{Q_i}{T_i} \geqq \frac{1}{T_{\max}} \sum_i^{\text{正}} Q_i\,, \qquad \sum_i^{\text{負}} \frac{|Q_i|}{T_i} \leqq \frac{1}{T_{\min}} \sum_i^{\text{負}} |Q_i|$$

$$\frac{\displaystyle\sum_i^{\text{負}} |Q_i|}{\displaystyle\sum_i^{\text{正}} Q_i} \geqq \frac{T_{\min} \displaystyle\sum_i^{\text{負}} \frac{|Q_i|}{T_i}}{T_{\max} \displaystyle\sum_i^{\text{正}} \frac{Q_i}{T_i}} \geqq \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$$

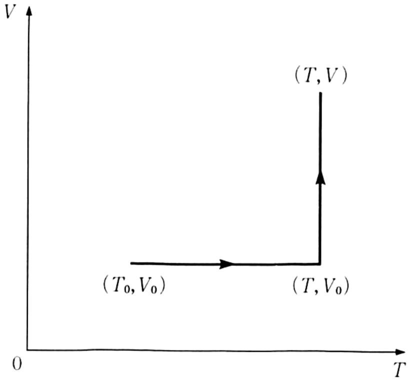
$$\eta = 1 - \frac{\displaystyle\sum_i^{\text{負}} |Q_i|}{\displaystyle\sum_i^{\text{正}} Q_i} \leqq 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$$

2. 状態を表す独立変数として (p, V) を選べば，$S(p, V)$ だから，

（a）
$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV$$
$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$
［公式 IV］
$$\therefore \quad T\,dS = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

（b） $dS = 0$ とすれば，
$$C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 0$$
$$C_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -C_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = C_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$
［公式 I，II］

3.
$$T\,dS = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]dV$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}C_V$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\frac{na^2}{V^2} + \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2}\right)\right] = \frac{nR}{V-nb}$$
$$S(T,V) = \int_{T_0}^{T}\frac{1}{T}C_V\,dT + \int_{V_0}^{V}\frac{nR}{V-nb}\,dV + S(T_0,V_0)$$
$$= C_V\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR\ln\left(\frac{V-nb}{V_0-nb}\right) + S(T_0,V_0)$$



A－2 図

4. S，U，C_M を単位体積当りとして
$$T\,dS = dU - \mu_0\mathscr{H}\,dM$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M = \frac{1}{T} C_M$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T = -\mu_0 \frac{\mathscr{H}}{T} = -\frac{\mu_0}{C_\chi} M$$

$$S(T,\ M) = \int_{T_0}^{T} \frac{1}{T} C_M\, dT + \int_{M_0}^{M} \left(-\frac{\mu_0}{C_\chi}\right) M\, dM + S(T_0,\ M_0)$$

$$= C_M \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{\mu_0}{2C_\chi}(M^2 - M_0{}^2) + S(T_0,\ M_0)$$

$$S(T_f,\ 0) = S(T_i,\ M_i)$$

$$C_M \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = -\frac{\mu_0}{2C_\chi} M_i{}^2$$

$$T_f = T_i \exp\left[-\frac{\mu_0}{2C_M C_\chi} M_i{}^2\right]$$

5.　(4.31)式により

$$S(T,\ p) = n\left\{c_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)\right\} + S(T_0,\ p_0)$$

$$\Delta S = S(T,\ p_2) - S(T,\ p_1) = nR \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$$

モル当りのエントロピー変化は $R \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) (> 0)$.

6.　①　A → B

$$Q = T_2(S_2 - S_1)$$

（熱源から系へ）

線分 AB と S 軸が囲む長方形の面積

②　B → C　　熱なし

③　C → D

$$Q' = T_1(S_2 - S_1)$$

（系から熱源へ）

線分 DC と S 軸が囲む長方形の面積

④　D → A　　熱なし

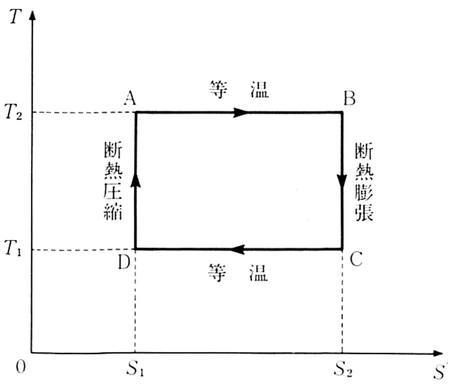
⑤　正味の熱

$$Q - Q' = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1)$$

⑥　正味の仕事

$$W = Q - Q'$$

長方形 ABCD の面積



A - 3 図

7.　(a)　可逆過程では $d'Q = T\,dS$ だから,

$$T\,dS = dU + p\,dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] = \frac{4}{3T}e(T)$$

$$S(T,V) = \int_0^V \left(\frac{\delta S}{\delta V}\right)_T dV + S(T,\ 0) = \frac{4V}{3T}e(T)$$

(S は示量変数だから $S(T,\ 0) = 0$)

(b)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = Ve'(T), \qquad T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{4TV}{3}\left(-\frac{1}{T^2}e(T) + \frac{1}{T}e'(T)\right)$$

$$e'(T) = -\frac{4}{3}\frac{e(T)}{T} + \frac{4}{3}e'(T), \qquad e'(T) = 4\frac{e(T)}{T}$$

$$\frac{de}{e} = 4\frac{dT}{T}, \qquad \ln e = 4\ln T + \text{const}, \qquad e(T) \propto T^4$$

$$\therefore \quad S \propto T^3, \qquad U \propto p \propto T^4$$

第 5 章

1. (a) マクスウェルの関係式(5.39)により,

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V}\left\{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right\} = T\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

(b) マクスウェルの関係式(5.40)により,

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}\left\{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right\} = T\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = -T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

2. (a)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}C_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}p = \frac{nR}{V}$$

$$S(T,V) = \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T}dT + \int_{V_0}^V \frac{nR}{V}dV + S_0$$

$$= C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0$$

$$S_0 = S(T_0, V_0)$$

(b) $F(T,\ V) = U - TS$

$$= C_V(T - T_0) + U_0 - T\left\{C_V\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0\right\}$$

$G(T,\ p) = F + pV$

$$= C_p(T - T_0) + U_0 + nRT_0 - T\left\{C_p\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + S_0\right\}$$

$$U(S,\ V) = C_V T_0 \exp\left[\frac{S - S_0}{C_V} - \frac{nR}{C_V}\ln\frac{V}{V_0}\right] + (U_0 - C_V T_0)$$

$$H(S,\ p) = U + pV = C_p T_0 \exp\left[\frac{S - S_0}{C_p} + \frac{nR}{C_p}\ln\frac{p}{p_0}\right] + (U_0 - C_V T_0)$$

3. モル当りの量を小文字で表せば,

$$F = nf, \quad C_V = nc_V, \quad U_0 = nu_0, \quad V_0 = nv_0, \quad S_0 = ns_0$$

であることに注意する.

$$f = c_V(T - T_0) + u_0 - T\left\{c_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R\ln\left(\frac{V}{nv_0}\right) + s_0\right\}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{1}{N_A}\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \frac{1}{N_A}\left[f + n\left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)_{T,V}\right] = \frac{1}{N_A}(f + RT)$$

f, μ は T と (V/n) の関数である.

4. (a) 問題1の(a)により $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$. $\left(\frac{\partial (C_V)_{理想}}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 U_{理想}}{\partial V \partial T}$ $= 0$ であるから, $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{n^2 R}{V^2} Y(T)$.

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = \frac{n^2 R}{V^2}[2B'(T) + TB''(T)]$$

$$\therefore \quad Y(T) = T[2B'(T) + TB''(T)]$$

(b)

$$\begin{aligned}
C_p &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \\
&= T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] \\
&= C_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\
&= C_V - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = C_V + \frac{T\left[\frac{nR}{V}\left(1 + \frac{n}{V}B + \frac{nT}{V}B'\right)\right]^2}{\left[\frac{nRT}{V^2}\left(1 - \frac{2n}{V}B\right)\right]}
\end{aligned}$$

$$\approx C_V + nR\left(1 + \frac{4n}{V}B + \frac{2nT}{V}B'\right) = (C_p)_{理想} + \frac{n^2 R}{V}(4B - T^2 B'')$$

5.

$$\begin{aligned}
C_p - C_V &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \\
&= TVk_T\alpha^2 \\
&\approx 293\,[\mathrm{K}] \times 10^{-3}\,[\mathrm{m^3/kg}] \times 2.2 \times 10^9\,[\mathrm{Pa}] \\
&\qquad \times (0.207 \times 10^{-3}\,[\mathrm{K^{-1}}])^2 \\
&\approx 28\,[\mathrm{J/K\,kg}]
\end{aligned}$$

$$1 - \frac{C_V}{C_p} \approx \frac{28}{4.19 \times 10^3} \approx 6.6 \times 10^{-3}$$

6. 液体や固体では $C_V \approx C_p$ である. 氷点を T_0 として,

$$\varDelta U = U_{氷}(T) - U_{水}(T_e) \approx C_p(氷)(T - T_0) - L - C_p(水)(T_e - T_0)$$

$$\approx 438._3\,[\mathrm{J/g}]$$

$$\Delta S = S_{氷}(T) - S_{水}(T_e)$$

$$\approx C_p(氷)\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{L}{T_0} - C_p(水)\ln\left(\frac{T_e}{T_0}\right)$$

$$\approx 1.59_5\,[\mathrm{J/K\,g}]$$

$Ex = \Delta U - T_e\Delta S \approx 29.4\,[\mathrm{J/g}]$ （$p_e\Delta V \approx 0.01\,[\mathrm{J/g}]$ は無視できる）

10 万トン $= 10^5 \times 10^6$ g　では，　$2.94 \times 10^{12}\,\mathrm{J} = 8.17 \times 10^5\,\mathrm{kW\,h}$

7.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{C_p}$$

$$= -\frac{1}{C_p}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$$

ファン・デル・ワールス方程式より

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{\dfrac{nRT}{V-nb} - \dfrac{2n^2a}{V^3}(V-nb)}$$

$$\mu_{JT} = \frac{\dfrac{2n^2a}{V^2}(V-nb) - nRT\dfrac{nb}{V-nb}}{C_p\left\{\dfrac{nRT}{V-nb} - \dfrac{2n^2a}{V^3}(V-nb)\right\}}$$

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p > 0$ より分母は正．μ_{JT} の正負は分子の正負できまる．冷却が起こるためには $\mu_{TJ} > 0$．したがって，

$$T < \frac{2a}{Rb}\left(\frac{V-nb}{V}\right)^2$$

8.

$$dU = T\,dS + \mu_0\mathscr{H}\,dM$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T + \mu_0\mathscr{H} = -\mu_0 T\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_M + \mu_0\mathscr{H}$$

$$\left(\because\quad d(U-TS) = -S\,dT + \mu_0\mathscr{H}\,dM, \qquad -\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T = \mu_0\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_M\right)$$

$$M = \frac{C_\chi}{T}\mathscr{H} \qquad \text{より} \qquad \left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_M = \frac{\mathscr{H}}{T}$$

$$\therefore\ \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = 0$$

9.

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \ \to\ 0 \qquad (T \to 0)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \ \to\ 0 \qquad (T \to 0)$$

10. $dU = T\,dS + \sigma\,dL$

(a) $\dfrac{\partial}{\partial L}\left\{T\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_L\right\} = T\dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -T\dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_L$

$$= -T\frac{\partial}{\partial T}A(L) = 0$$

$$\left(\because\quad d(U-TS) = -S\,dT + \sigma\,dL, \qquad -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_L\right)$$

(b) $\left(\dfrac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -\left(\dfrac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_L = -A < 0$

(c) $\left(\dfrac{\partial T}{\partial L}\right)_S = \left(\dfrac{\partial \sigma}{\partial S}\right)_L = \dfrac{\left(\dfrac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_L}{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_L} = \dfrac{AT}{C_L} > 0$

第 6 章

1. (a) $(S_B - S_A) - \dfrac{Q}{T_e} > 0, \qquad Q < T_e(S_B - S_A)$

(b) $$Q = (U_B - U_A) - \mu_e(N_B - N_A)$$
$$(U_B - U_A) - \mu_e(N_B - N_A) < T_e(S_B - S_A)$$

(c) 与えられた状況では $\Omega = U - T_eS - \mu_eN$ であるから，$\Omega_B < \Omega_A$ となり，Ω が増加することは起こらない．したがって，$\Omega =$ 最小 が熱平衡の条件である．

(d) $$dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN \qquad [(5.58)]$$

より

$$d\Omega = dU - T\,dS - S\,dT - \mu\,dN - N\,d\mu = -S\,dT - p\,dV - Nd\mu$$

$$-\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} = S, \qquad -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = p, \qquad -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = N$$

2. 熱平衡状態では，$U - T_eS - \mu_eN =$ 最小 だから，熱平衡状態からのはずれ δU，δS，δN に対して

$$\delta U - T_e\delta S - \mu_e\delta N > 0$$

これが成り立つためには

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T = T_e, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S} = \mu = \mu_e, \qquad \delta_2 U > 0$$

$$\delta_2 U = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N}(\delta S)^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial N}\right)_V(\delta S)(\delta N) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial N^2}\right)_{V,S}(\delta N)^2 > 0$$

より

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} > 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial N^2}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,S} > 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial N^2}\right)_{V,S} > \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N}\right)_V^2 = \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{V,S}\left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}$$

3.

$$\delta_2 U = \frac{1}{2}(\delta T)(\delta S) - \frac{1}{2}(\delta p)(\delta V)$$

$$= \frac{1}{2}(\delta T)\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p(\delta T) + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T(\delta p)\right]$$

$$- \frac{1}{2}(\delta p)\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p(\delta T) + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T(\delta p)\right]$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p(\delta T)^2 - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p(\delta T)(\delta p) - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T(\delta p)^2$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p > 0, \quad C_p > 0$$

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0, \quad \kappa_T > 0$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2, \qquad C_p \kappa_T > TV\alpha^2$$

4.

$$\delta_2 U = \frac{1}{2}(\delta T)(\delta S) - \frac{1}{2}(\delta p)(\delta V) + \frac{1}{2}(\delta N)(\delta \mu) > 0$$

S, V, N を独立変数とするとき，$(\delta N)^2$ の係数は$(\partial\mu/\partial N)_{S,V}$.

$$\therefore \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{S,V} > 0$$

同様にして，$(S,\ p,\ N)$, $(T,\ V,\ N)$, $(T,\ p,\ N)$ を独立変数とするときの $(\delta N)^2$ の係数が正であることから，

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{S,p} > 0, \qquad \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} > 0, \qquad \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,p} > 0$$

5. (a)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$= \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 > 0$$

(b)

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,T} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{N,T}\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{p,T}$$

$$= \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,T} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{N,T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{N,T}\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{p,T}$$

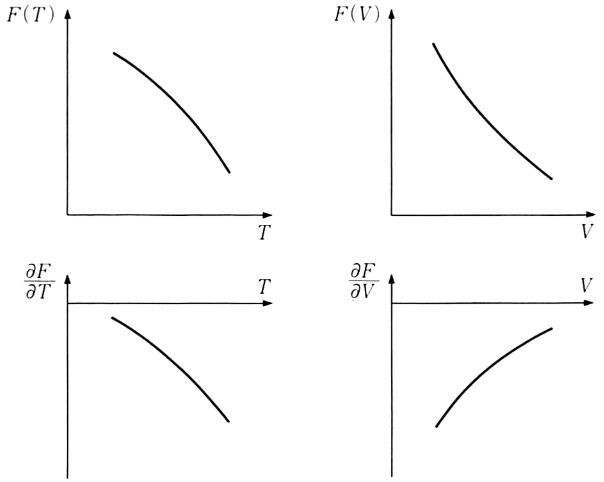
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{p,T} - \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{N,T}\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{p,T}^2 < 0$$

6. (a)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \qquad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V < 0$$

$F(T)$ は上に凸，　$\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ は減少関数

（$T\to 0$ で $S\to 0$ とすれば，$S>0$ だから，F は減少関数で $\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ は負関数.）



A - 4 図

（b）　$\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p < 0,\quad \left(\dfrac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$

$F(V)$ は下に凸の減少関数，　$\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ は負で増加関数

7.（a）　$dU = TdS + \sigma dL$ より，$\delta_2 U = \dfrac{1}{2}(\delta T)(\delta S) + \dfrac{1}{2}(\delta\sigma)(\delta L)$ となり，熱力学不等式 $\left(\dfrac{\partial L}{\partial \sigma}\right)_T > 0$ が成り立つ.

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \sigma}\right)_T = \frac{C_1'}{T + C_2} - \frac{C_1 C_2'}{(T + C_2)^2} > 0, \qquad \therefore\quad C_1'(T + C_2) > C_1 C_2'$$

（b）　$\left(\dfrac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_S = -\left(\dfrac{\partial L}{\partial S}\right)_\sigma = -\left(\dfrac{\partial L}{\partial T}\right)_\sigma\left(\dfrac{\partial T}{\partial S}\right)_\sigma = \dfrac{C_1}{(T + C_2)^2}\dfrac{T}{C_\sigma} > 0$

第 7 章

1. $$W = p(V_{水蒸気} - V_{水})$$

$$\approx 1.013 \times 10^5\,[\mathrm{Pa}] \times \left(22.4 \times 10^{-3} \times \frac{373}{273}\,[\mathrm{m}^3] - 18 \times 10^{-6}\,[\mathrm{m}^3]\right)$$

$$\approx 3.10 \times 10^3\,[\mathrm{J}]$$

$$\Delta S = \frac{18\,[\mathrm{g}] \times 2260\,[\mathrm{J/g}]}{373\,[\mathrm{K}]} = 109\,[\mathrm{J/K}]$$

$$\Delta U = Q - W = 18\,[\mathrm{g}] \times 2260\,[\mathrm{J/g}] - 3.10 \times 10^3\,[\mathrm{J}] = 3.76 \times 10^4\,[\mathrm{J}]$$

2. $$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T = T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T = T_c} = 0$$

より

$$T_c = \frac{2a}{R}\frac{(v_c - b)^2}{{v_c}^3} = \frac{3a}{R}\frac{(v_c - b)^3}{{v_c}^4}, \qquad 2v_c = 3(v_c - b)$$

$$\therefore \quad v_c = 3b$$

$$\therefore \quad T_c = \frac{2a}{R}\frac{(2b)^2}{(3b)^3} = \frac{8}{27}\frac{a}{bR}$$

$$\therefore \quad p_c = \frac{RT_c}{v_c - b} - \frac{a}{{v_c}^2} = \frac{8}{27}\frac{a}{b}\frac{1}{2b} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2}$$

3. $$v = v_l x + v_g(1 - x)$$

$$x = \frac{v - v_g}{v_l - v_g}, \qquad 1 - x = \frac{v_l - v}{v_l - v_g}$$

$$\frac{x}{1-x} = \frac{v_g - v}{v - v_l}$$

4. $$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V}{L} \approx \frac{373\,[\mathrm{K}] \times \left(22.4 \times 10^{-3}\,[\mathrm{m}^3] \times \dfrac{373}{273}\right)}{18 \times 2260\,[\mathrm{J}]}$$

$$\approx 2.80 \times 10^{-4}\,[\mathrm{K/Pa}]$$

$$\Delta T \approx \frac{dT}{dp} \times \Delta p$$

$$\approx 2.80 \times 10^{-4}\,[\mathrm{K/Pa}] \times (940 - 1013) \times 10^2\,[\mathrm{Pa}]$$

$$\approx -2.05\,[\mathrm{K}]$$

答： 97.95 ℃

5. 連続相転移では，相境界上で S, V が等しい．

$$S'(T,\ p(T)) = S''(T,\ p(T)), \qquad V'(T,\ p(T)) = V''(T,\ p(T))$$

それぞれを T で微分し，

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S'}{\partial p}\right)_T\left(\frac{dp}{dT}\right) = \left(\frac{\partial S''}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S''}{\partial p}\right)_T\left(\frac{dp}{dT}\right)$$

$$\left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial V'}{\partial p}\right)_T\left(\frac{dp}{dT}\right) = \left(\frac{\partial V''}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial V''}{\partial p}\right)_T\left(\frac{dp}{dT}\right)$$

2次の相転移だから $\left(\frac{\partial S'}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial S''}{\partial p}\right)_T$, $\left(\frac{\partial V'}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial V''}{\partial p}\right)_T$ である．$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ を用いて，

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial S''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S'}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S'}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S''}{\partial p}\right)_T} = \frac{(C_p'' - C_p')/T}{\left(\frac{\partial V''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_p} = \frac{C_p'' - C_p'}{TV(\alpha'' - \alpha')}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial V''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V'}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V''}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha'' - \alpha'}{\kappa_T'' - \kappa_T'}$$

6. 混合前のエントロピー

$$S_1 = \sum_i \left\{n_i(C_V)_i \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + n_iR\ln\left(\frac{V_i}{V_0}\right) + n_i(s_0)_i\right\}$$

混合後のエントロピー

$$S_2 = \sum_i \left\{n_i(C_V)_i \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + n_iR\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + n_i(s_0)_i\right\}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \sum_i n_iR\ln\left(\frac{V}{V_i}\right) = \sum_i n_iR\ln\left(\frac{nRT}{p}\frac{p}{n_iRT}\right)$$

$$= R\sum_i n_i \ln\left(\frac{n}{n_i}\right) = R\left(\sum_i n_i \ln n - \sum_i n_i \ln n_i\right)$$

$$= R\left(n\ln n - \sum_i n_i \ln n_i\right)$$

第 8 章

1. (a) $v_m = \sqrt{\dfrac{2kT}{m}}$

(b) $\langle v\rangle = \sqrt{\dfrac{8kT}{\pi m}}$

（c）　$\sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{\dfrac{3kT}{m}}$

（d）　$\langle v^4\rangle = 15\left(\dfrac{kT}{m}\right)^2$

2.　変数変換のヤコビアンは x，y，z 成分ごとに分離され，それぞれのヤコビアンの積になる．x 成分は，

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\partial V_{Gx}}{\partial v_x{}'} & \dfrac{\partial V_{Gx}}{\partial v_x{}''} \\ \dfrac{\partial v_{rx}}{\partial v_x{}'} & \dfrac{\partial v_{rx}}{\partial v_x{}''} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \dfrac{1}{2} & \dfrac{1}{2} \\ -1 & 1 \end{vmatrix} = 1$$

となり，y，z 成分も同様である．

$$\therefore \quad d\boldsymbol{v}' d\boldsymbol{v}'' = d\boldsymbol{V}_G d\boldsymbol{v}_r$$

$$f_2(\boldsymbol{V}_G,\ \boldsymbol{v}_r) d\boldsymbol{V}_G d\boldsymbol{v}_r = f(\boldsymbol{v}')f(\boldsymbol{v}'')d\boldsymbol{v}'d\boldsymbol{v}''$$

$$\begin{aligned} f_2(\boldsymbol{V}_G,\ \boldsymbol{v}_r) &= f(\boldsymbol{v}')f(\boldsymbol{v}'') \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 \exp\left[-\frac{m}{2kT}\left(\boldsymbol{V}_G - \frac{\boldsymbol{v}_r}{2}\right)^2 - \frac{m}{2kT}\left(\boldsymbol{V}_G + \frac{\boldsymbol{v}_r}{2}\right)^2\right] \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 \exp\left[-\frac{m}{kT}\boldsymbol{V}_G{}^2 - \frac{m}{4kT}\boldsymbol{v}_r{}^2\right] \end{aligned}$$

3.
$$\begin{aligned} \langle v_r\rangle &= \int |\boldsymbol{v}_r| \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 \exp\left[-\frac{m}{kT}\boldsymbol{V}_G{}^2 - \frac{m}{4kT}\boldsymbol{v}_r{}^2\right] d\boldsymbol{V}_G d\boldsymbol{v}_r \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 \left(\frac{\pi kT}{m}\right)^{3/2} \int_0^\infty 4\pi v_r{}^3 \exp\left[-\frac{m}{4kT}v_r{}^2\right] dv_r \\ &= \left(\frac{m}{4\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi \cdot \frac{4kT}{m} \int_0^\infty v_r \exp\left(-\frac{m}{4kT}v_r{}^2\right) dv_r \\ &= \left(\frac{m}{4\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi \cdot \frac{4kT}{m} \cdot \frac{2kT}{m} = \sqrt{\frac{16kT}{\pi m}} = \sqrt{2}\,\langle v\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{m}\boldsymbol{V}_G{}^2 \right\rangle &= \left(\frac{4\pi kT}{m}\right)^{3/2} \frac{1}{m} \int_0^\infty 4\pi V_G{}^4 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 \exp\left(-\frac{1}{kT}V_G{}^2\right) dV_G \\ &= \left(\frac{m}{\pi kT}\right)^{3/2} \frac{4\pi}{m} (kT)^{5/2} \int_0^\infty x^4 e^{-x^2} dx \\ &= \frac{3}{2} kT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{4m}\boldsymbol{v}_r{}^2 \right\rangle &= \left(\frac{\pi kT}{m}\right)^{3/2} \frac{1}{4m} \int_0^\infty 4\pi v_r{}^4 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 \exp\left(-\frac{1}{4kT}v_r{}^2\right) dv_r \\ &= \left(\frac{m}{4\pi kT}\right)^{3/2} \frac{\pi}{m} (4kT)^{5/2} \int_0^\infty x^4 e^{-x^2} dx = \frac{3}{2} kT \end{aligned}$$

4.　（a）　力積 $= 2\dfrac{h\nu}{c} l$

（b）　衝突頻度 $= \dfrac{cl}{2L}$

(c) $pL^2 = \sum_i \left(2\frac{h\nu_i}{c} l_i\right)\left(\frac{cl_i}{2L}\right)$

(d) $p = \frac{1}{3L^3}\sum_i h\nu_i(l_i^2 + m_i^2 + n_i^2) = \frac{1}{3V}\sum_i h\nu_i = \frac{1}{3}e$

5. W_i は G_i から重複を許して N_i 個選ぶ組合せの数に等しい.

$$W_i = {}_{G_i}\mathrm{H}_{N_i} = \frac{(G_i + N_i - 1)!}{N_i!(G_i - 1)!}$$
$$= \frac{(G_i + N_i - 1)(G_i + N_i - 2)\cdots\cdots G_i}{N_i!}$$

$G_i \gg N_i$ のとき，分子の各因子は G_i で近似できるから，

$$W_i \approx \frac{G_i^{N_i}}{N_i!}$$

6. 磁気モーメントが磁場と平行な原子数を $N_\uparrow$，反平行な原子数を $N_\downarrow$ とすれば，

$$N_\uparrow + N_\downarrow = N, \qquad N_\uparrow - N_\downarrow = L$$
$$\therefore \quad N_\uparrow = \frac{N+L}{2}, \qquad N_\downarrow = \frac{N-L}{2}$$
$$W = {}_N\mathrm{C}_{N\downarrow} = \frac{N!}{N_\uparrow!\,N_\downarrow!}$$

7.
$$S(L) = k\ln\frac{N!}{\left(\frac{N+L}{2}\right)!\left(\frac{N-L}{2}\right)!}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} = -\frac{1}{\mu_0 m\mathscr{H}}\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_V \approx -\frac{1}{\mu_0 m\mathscr{H}}\frac{1}{2}[S(L) - S(L-2)]$$
$$= -\frac{1}{\mu_0 m\mathscr{H}}\frac{k}{2}\ln\frac{\left(\frac{N-L+2}{2}\right)}{\left(\frac{N+L}{2}\right)} \approx -\frac{k}{2\mu_0 m\mathscr{H}}\ln\frac{N-L}{N+L}$$

$$(N - L \gg 2)$$

$$\frac{N-L}{N+L} = \exp\left(-\frac{2\mu_0 m\mathscr{H}}{kT}\right)$$

$$L = N\frac{1-\exp\left(-\frac{2\mu_0 m\mathscr{H}}{kT}\right)}{1+\exp\left(-\frac{2\mu_0 m\mathscr{H}}{kT}\right)} = N\tanh\left(\frac{\mu_0 m\mathscr{H}}{kT}\right)$$

$$M = \frac{Lm}{V} = \frac{Nm}{V}\tanh\left(\frac{\mu_0 m\mathscr{H}}{kT}\right)$$

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = \frac{N\mu_0 m^2}{VkT}\operatorname{sech}^2\left(\frac{\mu_0 m\mathscr{H}}{kT}\right)$$

$\frac{\mu_0 m\mathscr{H}}{kT} \ll 1$ のとき $\chi_T \approx \frac{N\mu_0 m^2}{VkT} = \frac{C_\chi}{T}, \qquad C_\chi = \frac{N\mu_0 m^2}{Vk}$

索　　　引

ネ

ハ

ヒ

フ

ヘ

著者略歴

1931年大阪に生まれる．1957年東京大学理学部物理学科卒業．1962年同大学院博士課程修了，理学博士．東京大学理学部助手，東京工業大学理学部物理学科助教授，同教授，拓殖大学工学部教授を経て，現在，東京工業大学名誉教授．専攻は物性理論．

主な著書：「物性物理学」（サイエンス社，1980），「物理学 C」（分担執筆，槇書店，1984），基礎演習シリーズ「熱力学」（裳華房，1989）．

熱　力　学

1989年4月5日　第1版発行
2008年8月15日　第21版発行
2013年2月20日　第21版5刷発行

検印省略

定価はカバーに表示してあります．

増刷表示について
2009年4月より「増刷」表示を「版」から「刷」に変更いたしました．詳しい表示基準は弊社ホームページ
http://www.shokabo.co.jp/
をご覧ください．

著作者　三宅（みやけ）　哲（さとる）
発行者　吉野和浩
発行所　東京都千代田区四番町8番地
電話　東京 3262-9166～9
株式会社　裳華房
印刷所　壮光舎印刷株式会社
製本所　株式会社　青木製本所

社団法人
自然科学書協会会員

ISBN 978-4-7853-2035-5